

Elektrisches Bauelement und Verfahren zu seiner Herstellung

Patent number: DE10024993
Publication date: 2001-11-29
Inventor: TROMBACH NICOLA (DE); GRAAF HARALD (DE);
SCHLETTWEIN DERCK (DE)
Applicant: UNIV BREMEN (DE)
Classification:
- **international:** H01L51/30; H01L51/20; H01L51/40; H05F1/00;
B32B15/00; C09D5/24
- **european:** C08G73/06H1; C08L101/12; C09K11/06; G01N27/12D;
H01B1/12H4; H01B1/12H6; H01L51/30H4B;
H01L51/30M2; H01L51/40B; H01L51/40B2D
Application number: DE20001024993 20000522
Priority number(s): DE20001024993 20000522

Also published as:

WO0191202 (A1)
WO0191202 (A1)

Report a data error here

Abstract of DE10024993

The invention relates to an electric component that is provided with a layer that influences the electric properties of the electric component and that contains at least one polymer. The invention is further characterized in that the polymer contains at least one molecular organic semiconductor, and that the at least one molecular organic semiconductor is provided with at least one polymerizable group via which the molecular organic semiconductor is polymerized to the polymer.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 24 993 A 1**

②① Aktenzeichen: 100 24 993.0
②② Anmeldetag: 22. 5. 2000
④③ Offenlegungstag: 29. 11. 2001

⑤① Int. Cl.7:
H 01 L 51/30
H 01 L 51/20
H 01 L 51/40
H 05 F 1/00
B 32 B 15/00
C 09 D 5/24

DE 100 24 993 A 1

⑦① Anmelder:
Universität Bremen, 28359 Bremen, DE

⑦④ Vertreter:
Eisenführ, Speiser & Partner, 20095 Hamburg

⑦② Erfinder:
Trombach, Nicola, 28757 Bremen, DE; Graaf,
Harald, 28359 Bremen, DE; Schlettwein, Derck,
28359 Bremen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Elektrisches Bauelement und Verfahren zu seiner Herstellung

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein elektrisches Bauelement, mit einer die elektrischen Eigenschaften des elektrischen Bauelementes beeinflussenden, mindestens ein Polymer enthaltenden Schicht. Die Erfindung zeichnet sich dadurch aus, daß das Polymer mindestens einen molekularen organischen Halbleiter enthält und daß der mindestens eine molekulare organische Halbleiter mindestens eine polymerisierbare Gruppe aufweist, über welche Gruppe der molekulare organische Halbleiter zu dem Polymer polymerisiert ist.

DE 100 24 993 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft ein elektrisches Bauelement, mit einer die elektrischen Eigenschaften des elektrischen Bauelementes beeinflussenden, mindestens ein Polymer enthaltenden Schicht.

[0002] Derartige elektrische Bauelemente sind aus dem Stand der Technik bekannt. So zeigt der Aufsatz von P. Ingleby et al. "Effect of micro-electrode geometry on response of thin-film poly(pyrrole) and poly(aniline) chemoresistive sensors" in Sensors and Actuators, B57(1999) 17-27, bereits einen chemoresistiven Sensor, der ein Polymer auf Pyrrol- oder Anilinbasis zur Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften des Bauelementes enthält.

[0003] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Bauelement der eingangs genannten Art zu verbessern und ein Verfahren zu seiner Herstellung zur Verfügung zu stellen.

[0004] Diese Aufgabe wird bei einem Bauelement der eingangs genannten Art durch ein elektrisches Bauelement gemäß Anspruch 1 gelöst. Gleichzeitig stellt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Bauelementes gemäß Anspruch 18 zur Verfügung.

[0005] Die Vorteile der Erfindung liegen insbesondere darin, daß aufgrund der Einfügung eines molekularen organischen Halbleiters die elektrischen Eigenschaften der Polymerschicht gezielt verändert werden können. Unter molekularen organischen Halbleitern werden im folgenden Molekülgruppen verstanden, die in Reinsubstanz als organische Halbleiter arbeiten. Zwar sind aus dem US-Patent 5,120,610 bereits Polymere bekannt, die durch Polymerisation von organischen Halbleitern, wie Phthalocyanin, hergestellt wurden; diese Polymere weisen jedoch nicht die zusätzlichen Modifikation der molekularen organischen Halbleiter mit Hilfe mindestens einer polymerisierbaren Gruppe auf, wie dies bei der Erfindung realisiert wurde. Diese Modifikation der molekularen organischen Halbleiter mit mindestens einer polymerisierbaren Gruppe ermöglicht es jedoch, in besonders vorteilhafter Weise die elektrischen Eigenschaften des derart ausgestatteten Bauelementes besonders genau einzustellen. Handelt es sich beispielsweise bei dem elektrischen Bauelement um einen Sensor, so können durch gezielte Auswahl eines bestimmten molekularen organischen Halbleiters, beispielsweise durch die Auswahl von Phthalocyanin, und durch die gezielte Modifikation dieses molekularen organischen Halbleiters mit Hilfe einer polymerisierbaren Gruppe, beispielsweise durch Anilin, die Eigenschaften eines derart gebildeten Polymers so eingestellt werden, daß die mit Hilfe eines derart gebildeten Polymers aufgebaute, sensorisch aktive Schicht des Bauelementes für eine ganz bestimmte Wellenlänge des Lichtes besonders empfindlich ist, während sie dies für andere Wellenlängen nicht ist. Dies sei nur beispielhaft angeführt. Genauso ist es aufgrund der Erfindung möglich, eine für ein ganz bestimmtes Lösungsmittel besondere Empfindlichkeit des Polymers durch die Wahl des molekularen organischen Halbleiters und der polymerisierbaren Gruppe einzustellen, so daß das entsprechende Bauelement nur für dieses Lösungsmittel empfindlich ist, während es für alle anderen Lösungsmittel nahezu unempfindlich ist.

[0006] Die Erfindung liefert also ein elektrisches Bauelement, welches aufgrund seiner erfindungsgemäß ausgestalteten Polymerschicht in neuartiger und bisher nicht bekannter Weise genau auf die speziellen Bedürfnisse der Anwendung einstellbar ist. Die Vorteile der Erfindung seien hier zunächst nur einführend angeführt. Im Zuge der folgenden Beschreibung der Erfindung werden noch eine Anzahl von weiteren vorteilhaften Ausführungsformen der Erfindung anhand ihres Aufbaus, ihrer Eigenschaften und ihrer Vorteile beschrieben.

[0007] Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält der mindestens eine molekulare organische Halbleiter einen makrozyklischen Liganden und/oder dessen Metallkomplexe, insbesondere substituierte und/oder unsubstituierte Phthalocyanine, substituierte und/oder unsubstituierte Porphyrine, substituierte und/oder unsubstituierte Porphyrazine, substituierte und/oder unsubstituierte Naphthalocyanine, substituierte und/oder unsubstituierte Biphtalocyanine, und/oder substituierte und/oder unsubstituierte Chlorine, oder einen kondensierten Aromaten, insbesondere substituierte und/oder unsubstituierte Perylenfarbstoffe und -pigmente und deren Derivate, substituierte und/oder unsubstituierte Terryfene und deren Derivate, substituierte und/oder unsubstituierte Quaterylene und deren Derivate, und/oder substituierte und/oder unsubstituierte Coronene und/oder deren Derivate. Auch ist es möglich, Farbstoffe zu verwenden, die als Reinsubstanz halbleitende Eigenschaften aufweisen, wie etwa substituierte und/oder unsubstituierte Merocyanine. Die genannten Merocyanine werden in einer besonders bevorzugten Ausführungsform als Beschichtung für eine CD verwendet. Dabei läßt sich die Eigenschaft der Merocyanine ausnutzen, bei Einstrahlung von Laserstrahlen bestimmter Wellenlängen das Absorptionsverhalten zu ändern.

[0008] Besonders bevorzugt ist es, wenn der mindestens eine molekulare organische Halbleiter mindestens ein Element aus der Menge aus Phthalocyanin, Hemiporphyrizin, Triazolhemiporphyrizin, Biphtalocyanin, Naphthalocyanin, Phorphyrin, Perylen, Perylendicarbonsäureanhydrid, Perylendicarbonsäureimid, Perylentetracarbonsäuredianhydrid, Perylentetracarbonsäurediimid, Perylentetracarbonsäuremonoanhydridmonoimid, Coronen, Coronendicarbonsäureanhydrid, Coronendicarbonsäureimid, Coronentetracarbonsäuredianhydrid, Coronentetracarbonsäurediimid, Coronentetracarbonsäuremonoanhydridmonoimid, Rubicen, Rubicendicarbonsäureanhydrid, Rubicendicarbonsäureimid, Rubicentetracarbonsäuredianhydrid, Rubicentetracarbonsäurediimid, Rubicentetracarbonsäuremonoanhydridmonoimid, Imidazol, Imidazoldicarbonsäureanhydrid, Imidazoldicarbonsäureimid, Imidazoltetracarbonsäuredianhydrid, Imidazoltetracarbonsäurediimid, und Imidazoltetracarbonsäuremonoanhydridmonoimid enthält. Diese organischen Halbleiter haben sich als besonders vorteilhafte Ausführungsformen erwiesen, da sie zum einen leicht herzustellen und einfach zu verarbeiten sind und zum anderen die definierte Einstellung bestimmter Eigenschaften eines derart aufgebauten Polymers zulassen. Selbstverständlich sind auch alle anderen molekularen organischen Halbleiter erfindungsgemäß einsetzbar. Einige der zuvor aufgezählten molekularen organischen Halbleiter werden weiter unten noch bezüglich ihrer Herstellung und ihrer Eigenschaften genauer beschrieben.

[0009] Zum genaueren Verständnis der genannten molekularen organischen Halbleiter der vorliegenden Erfindung seien diese molekularen organischen Halbleiter im folgenden anorganischen Halbleitern bzw. Leitern gegenübergestellt. Darüber hinaus sei im folgenden die Synthese und die Eigenschaften bevorzugter molekularer organischer Halbleiter der vorliegenden Erfindung beschrieben.

[0010] Zunächst seien einleitend die elektrischen Eigenschaften von Metallen sowie von anorganischen und organischen Halbleitern gegenübergestellt. Die Fig. 45 zeigt zu diesem Zweck eine Übersicht über Leitfähigkeiten organischer

und anorganischer Leiter bzw. Halbleiter. Darüber hinaus zeigt die nachstehende Tabelle 1 zusätzlich die Beweglichkeiten und spezifischen Leitfähigkeiten von Silizium (Si), einem anorganischen Halbleiter, und von PcCu, einem organischen Halbleiter, jeweils im undotierten Zustand. Die Tabelle gibt ebenfalls die Abstände der Atome bzw. Moleküle im jeweiligen Kristallgitter an.

Tabelle 1

	$\sigma_{\text{spez}} [\text{S/cm}]$	$\mu [\text{cm} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$	Gitterabstände [nm]
Si	10^{-6}	1000	0,23
PcCu	10^{-14}	3,5	0,4

[0011] Organische Halbleiter weisen im Vergleich zu anorganischen Halbleitern deutlich geringere Leitfähigkeiten auf. Nach der klassischen Einteilung wären sie Isolatoren ($\sigma_{\text{spez}} < 10^{-10} \text{ S/cm}$). Sie zeigen jedoch die für Halbleiter charakteristischen, folgenden Eigenschaften:

- Anstieg der Leitfähigkeit mit der Temperatur;
- Anstieg der Leitfähigkeit in Gegenwart von Fremdstoffen (d. h. bei Dotierung);
- sie besitzen eine Thermospannung;
- Fotoleitfähigkeit;
- Verarmungs- bzw. Anreicherungsrandschichten in Kontakten \rightarrow Fotovoltaische Aktivität;
- elektrochemische Aktivität
 - a) aktiv als elektrochrome Schicht, Ladungsspeicher
 - b) als Katalysator für elektrochemische Umsetzungen
- fotoelektrochemische Aktivität (Fotospannungen, Fotoströme im Elektrolytkontakt).

[0012] Charakteristische Beispiele für organische Halbleiter sind großflächige, π -Elektronenreiche aromatische Verbindungen, wie z. B. Phorphyrine, Perylene und Phthalocyanine. Die Vorteile dieser Verbindungen liegen darin, daß sie einfach und kostengünstig in großen Mengen und in hoher Reinheit herzustellen sind. Phthalocyanine können beispielsweise mit einer Reinheit von 10^{14} bis 10^{16} Traps pro cm^3 hergestellt werden. Darüber hinaus sind diese Verbindungsklassen thermisch und chemisch sehr stabil und werden nur durch oxidierende Säuren angegriffen. Sie weisen weiterhin eine intensive Absorption im sichtbaren Bereich auf, mit Extinktionskoeffizienten, die in Lösung zum Teil bei $10^5 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ liegen. Im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern, die kovalent im Kristallverbund verknüpft sind, werden die organischen Moleküle nur über Van der Waals-Wechselwirkungen im Kristallverbund gehalten. Die Abstände zwischen den einzelnen Atomen sind dementsprechend größer. Die Aufspaltung der Molekülorbitale in breite Bänder (Valenz- und Leitungsband); wie es bei anorganischen Halbleitern der Fall ist, findet bei organischen Halbleitern aufgrund der geringen Wechselwirkungen vorteilhafter Weise nicht statt. Die Moleküle behalten daher weitestgehend auch im Festkörperverband die Eigenschaften der Einzelmoleküle. Die Beweglichkeiten der Leitungsträger in organischen Halbleitern sind im allgemeinen deutlich geringer als in anorganischen Halbleitern. Das Bändermodell, das bei anorganischen Halbleitern zur Erklärung des Leitungsmechanismus herangezogen wird, spielt beim Ladungstransport in organischen Halbleitern eine untergeordnete Rolle. Im organischen Kristall wird vielmehr der Transport der Ladungsträger hauptsächlich durch Hopping-Mechanismen, wie das sogenannte "Phonon assisted Hopping" und durch aktivierte Tunnelprozesse erklärt.

[0013] Demgegenüber können leitfähige Polymere aufgrund ihrer Leitfähigkeit im dotierten Zustand (zu den leitfähigen Polymeren wird weiter unten noch genauer Stellung genommen) auch als elektrische Leiter oder Metalle bezeichnet werden ($\sigma_{\text{spez}} > 10 \text{ S/cm}$). Ihre Leitfähigkeit sinkt, wie bei anorganischen Metallen mit zunehmender Temperatur. Diese Materialien zeigen keinen Feldeffekt und keine Thermospannung. Der Mechanismus des Ladungstransportes wird hier, wie auch bei den organischen Halbleitern, nicht über das klassische Bändermodell beschrieben. Der Ladungstransport findet über sogenannte Mid-Gap-Zustände statt, die durch das Auftreten von Solitonen entstehen. Typische leitfähige Polymere sind demnach die weiter unten noch genauer erläuterten Polypyrrol, Polyanilin, Polyphenylenvenyriden und Polyacetylen, d. h. Polymere, die ein konjugierendes Systems entlang der Polymerkette aufweisen. Auch hier wird weiter unten noch eine genauere Beschreibung der Synthese und der Eigenschaften derartiger Polymere vorgenommen. Durch leitfähige Polymere kann vorteilhafterweise ein weiterer Bereich der spezifischen Leitfähigkeiten abgedeckt werden. Diese Leitfähigkeit hängt dabei stark von der Dotierung des Polymers ab. Die Dotierung kann somit in vorteilhafter Weise zur Verstärkung der erfindungsgemäßen Eigenschaften der erfinderischen Bauelemente verwendet werden. Bei geringer Dotierung verhalten sich die leitfähigen Polymere wie organische Halbleiter. Im undotierten Zustand können sie aufgrund ihrer geringen Leitfähigkeit als Isolatoren bezeichnet werden.

[0014] Im folgenden seien vorteilhafte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen molekularen organischen Halbleiter anhand der Synthese derselben und ihrer Eigenschaften beschrieben. Dabei wird auch direkt auf die begleitenden Zeichnungen bezug genommen, um das Verständnis dieser bevorzugten Ausführungsformen zu erleichtern.

[0015] Zunächst seien die vorteilhaft in der Erfindung einsetzbaren Phthalocyanine anhand ihrer Synthese und für die Erfindung vorteilhaften Eigenschaften beschrieben. Das Phthalocyanin kann mit oder ohne Zentralmetall dargestellt werden. Bei den Phthalocyaninen mit Zentralmetall sind im Stand der Technik mehr als 70 verschiedene Zentralmetalle dar-

gestellt worden. Auch ist im Stand der Technik das Grundgerüst der Phthalocyanine mit unterschiedlichen Substituenten symmetrisch und unsymmetrisch substituiert worden. Das metallfreie Phthalocyanin, d. h. ohne Zentralmetall, läßt sich aus metallhaltigen Phthalocyaninen herstellen, deren Zentralmetalle labil gegen Säuren sind, wie beispielsweise Ca und Li. Darüber hinaus kann das metallfreie Phthalocyanin aus 1,3-Diiminoiso-indolenin 1 in hochsiedenden Lösungsmitteln direkt synthetisiert werden. Schonender und mit größeren Ausbeuten verläuft die Darstellung aus 1,2-Phthalsäurenitril 2 in Pentanol mit DBU als Katalysator. Die Fig. 1 gibt eine Übersicht über die Darstellungsmethoden zum Darstellen von metallfreiem Phthalocyanin.

[0016] In der Fig. 2 sind Präparationsverfahren zur Darstellung metallhaltiger Phthalocyanine gezeigt. Nicht jedes Verfahren kann jedoch für substituierte Dinitrile verwendet werden. Phthalocyanin läßt sich zum einen mit 1,2-Cyanbenzoesäureamid 3 und Phthalsäurenitril 4 als Edukte darstellen. Weitere Möglichkeiten, Phthalocyanin darzustellen, gehen vom Phthalsäureanhydrid 5, vom 1,2-Brombenzol 6, vom 1-Brom-2-cyanbenzol 7 und vom Phthalsäureimid 8 aus. Die Synthesewege für zentralmetallfreie Phthalocyanine eignen sich ebenfalls für die Darstellung metallhaltiger Phthalocyanine.

[0017] Phthalocyanine kommen in verschiedenen Kristallstrukturen Modifikationen vor. Die drei wichtigsten Modifikationen werden mit α , β und X bezeichnet. Durch Verdampfen eines Phthalocyaninato-Zinks im Vakuum auf ein Substrat erhält man, sofern die Substrattemperatur zwischen 50°C und 140°C liegt, die α -Modifikation. Beim Erhitzen der Schicht auf über 210°C lagert sich die α -Modifikation in die β -Modifikation um. Wird die Stelle der Rekristallisation jedoch gekühlt, entstehen amorphe Filme.

[0018] Die Fig. 3 zeigt die genauen Bindungswinkel im Molekülkristall am Beispiel des Zinkphthalocyanins. Die einzelnen Modifikationen unterscheiden sich auch in ihrer Leitfähigkeit und in ihren UV-Vis-Spektren. Es ist daher entscheidend, welche Modifikation der präparierte Dünnsfilm besitzt.

[0019] Weiterhin seien hier als vorteilhafte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen molekularen, organischen Halbleiter die Synthese und die Eigenschaften von Perylen und Perylenderivaten beschrieben.

[0020] Durch Erhitzen von 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure läßt sich 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid (im folgenden als PTCA bezeichnet) synthetisieren. PTCA läßt sich als Ausgangsprodukt für die Darstellung der 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäurediimide (im folgenden als PTCDI bezeichnet) verwenden. PTCDIs lassen sich für die Erfindung vorteilhaft verwenden, da sie leicht zugänglich und durch Sublimation oder Chromatographie gut zu reinigen sind. Die Absorptionmaxima der in Lösung monomer vorliegenden Imide unterscheiden sich im UV-Vis-Spektrum sehr wenig. Die Lage der Absorptionmaxima werden auch durch das verwendete Lösungsmittel nur sehr wenig beeinflusst. Die Banden liegen bei 525 nm, 489 nm und 458 nm. Die Fluoreszenzspektren mit Banden bei 540 nm und 575 nm stimmen bei unterschiedlichen Farbstoffen innerhalb von 5 nm überein. Symmetrische PTCDIs können durch Erhitzen von PTCA mit einem Amin und einem wasserabspaltenden Mittel (z. B. Zn-Acetat) in hochsiedenden Lösungsmitteln (z. B. Chinolin) synthetisiert werden. Jedoch können nur thermisch stabile Amine für diesen Syntheseweg verwendet werden. Amine mit leicht abspaltbaren Zweitsubstituenten am Alkyl- oder Arylrest, wie Carbon-, Sulfon- oder Schwefelsäuregruppen können nur bei milden Bedingungen zur Reaktion gebracht werden. PTCA läßt sich mit Glycin in einem DMSO/H₂O-Gemisch bei 100°C umsetzen. Auf diese Weise kann ein einheitliches Produkt nach etwa drei Stunden erhalten werden. Die Fig. 4 stellt schematisch die Darstellung symmetrischer Perylene dar.

[0021] Als weiterhin bevorzugter molekularer organischer Halbleiter seien Synthese und Eigenschaften von Phorphyrinen kurz erläutert. Phorphyrine kommen im Gegensatz zu Phthalocyaninen und Perylenen in der Natur vor. Sie übernehmen wichtige biochemische Funktionen bei Tieren und Pflanzen. Sie bilden beispielsweise die prostetische Gruppe im Hämoglobin und Myoglobin und sind somit für den Sauerstofftransport im Blut verantwortlich. In den Cytochromen spielen sie beim Elektronentransport eine entscheidende Rolle. Phorphyrine werden durch Cyclokondensation von Pyrrolderivaten mit Aldehyden, vorzugsweise im sauren Milieu, dargestellt. Die Umsetzung von Pyrrol mit Formaldehyd zum unsubstituierten Porphin liefert geringe Ausbeuten. Bei der Umsetzung mit substituierten Aldehyden hingegen, die zu meso-substituierten Porphyrinen führt, können bessere Ausbeuten erzielt werden. Die Fig. 5 zeigt das Reaktionsschema der Rothermund-Reaktion am Beispiel des 5,10,15,20-Tetrakis(p-phenylcarbonsäure)porphyrins. Das Zentralmetallion muß bei der in der Fig. 5 dargestellten Reaktion nachträglich eingeführt werden.

[0022] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung zeichnet sich dadurch aus, daß die Gruppe durch Elektropolymerisation polymerisierbar ist. Bei dieser Ausführungsform läßt sich somit die Polymerisation und das Aufbringen des Polymers beispielsweise auf ein Substrat eines elektrischen Bauelementes mit Hilfe der Elektropolymerisation ausführen.

[0023] Die Gruppen selbst enthalten in bevorzugten Ausführungsformen mindestens ein Element aus der Menge aus Anilin, Pyrrol, Thiophen, Ethylen, Indol, Paraphenylen, Aminoanthracen, Aminoaphthalin, Aminophenol, Carbazol, Benzochinon, Acrylnitril, Pyrrolidone, Phenylendiamin, Tetrathiapentalen, Acrylsäure und Phenole und deren Derivate und Substituenten. Diese zur Modifikation der molekularen organischen Halbleiter dienenden polymerisierbaren Gruppen werden weiter unten bezüglich ihrer Polymerisation noch genauer beschrieben. Zur Verdeutlichung sind in den Fig. 37-44 die Strukturen von Aminophenol (Fig. 37), Aminoanthracen (Fig. 38), Aminoaphthalin (Fig. 39), Acrylsäure (Fig. 40), Tetrathiapentalen (Fig. 41), Carbazol (Fig. 42), Pyrrol (Fig. 43), Phenol (Fig. 44) dargestellt. Besonders bevorzugt ist es jedoch bei der Bindung dieser polymerisierbaren Gruppen an die molekularen organischen Halbleiter, daß diese Gruppen nicht direkt an dem molekularen organischen Halbleiter angeordnet werden, sondern daß dies nur mittelbar über eine zwischengeschaltete Molekülkette, einen sogenannten Spacer geschieht. Dieser Spacer enthält bevorzugt eine Molekülkette, die mindestens ein Element aus der Menge aus (CH₂)_n, (CFH)_n, (CF₂)_n, OCO(CH₂)_n, OCO(CF₂)_n, OCO(CFH)_n, COO(CH₂)_n, COO(CF₂)_n, COO(CFH)_n, NH(CH₂)_n, NH(CF₂)_n, und NH(CFH)_n enthält, wobei n = 0 bis 20 ist.

[0024] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeichnet sich dadurch aus, daß das Polymer elektrisch leitfähig ist. Leitfähige Polymere sind Derivate von Polyenen, also Verbindungen mit ausgedehnten konjugierten Systemen. Sie weisen durch Oxidations- oder Reduktionsprozesse Überschußladungen auf und können auch als Polymeresalze angesehen werden. In den Fig. 6a bis 6d sind idealisierte Kettenstrukturen der Polymere Polyacetylen

(Fig. 6a), Polyvinyliden (Fig. 6b), Polypyrrol (Fig. 6c), und Polyanilin (Fig. 6d) dargestellt. Während der eigentlichen Polymerisation kommt es zu Vernetzungen und Verzweigungen. Pyrrole bilden sogar Ringstrukturen aus. Polyanilin und Polypyrrol lassen sich sowohl chemisch als auch elektrochemisch aus ihren Monomeren, Anilin bzw. Pyrrol polymerisieren. Die elektrochemische Polymerisation findet bei beiden Polymeren an der Anode statt. Wasserstoffperoxid und Eisen(III)chlorid eignen sich als Initiatoren für die chemische Synthese. Polyacetylen und Polyvinyliden hingegen können nur chemisch polymerisiert werden. Die Polymerisation von Acetylen wird auf gekühlten Substraten unter Verwendung von Ziegler-Natter-Katalysatoren durchgeführt. Polyvinyliden wird mit Hilfe eines Gemischs aus einem Oxidationsmittel und einem Friedel-Crafts-Katalysator ($\text{CuCl}_2/\text{AlCl}_3$) aus Benzol hergestellt. Die hohen elektrischen Leitfähigkeiten entstehen durch bewegliche positive bzw. negative Ladungsträger (sogenannte Solitonen), die durch Dotierung entstehen. Die Dotierung kann entweder elektrochemisch während der Synthese der Polymere oder nachträglich durch Behandlung der Polymere mit Oxidations- bzw. Reduktionsmitteln durchgeführt werden.

[0025] Durch die erfindungsgemäße Kombination der vorgenannten leitfähigen Polymere und von Bausteinen molekularer organischer Halbleiter ergibt sich vorteilhaft eine Kombination ihrer jeweiligen Eigenschaften. Durch die erfindungsgemäße Polymerisation der molekularen organischen Halbleiter über die oben erwähnten elektropolymerisierbaren Gruppen wird zunächst vor allem die Leitfähigkeit der so hergestellten Materialien angehoben. Darüber hinaus bilden die erfindungsgemäßen molekularen organischen Halbleiter redoxaktive Zentren für die Katalyse, die Elektrokatalyse und die Sensorik erfindungsgemäßer elektrischer Bauelemente in dem gut leitfähigen Grundgerüst der leitfähigen Polymere. Dabei haben die Polymere den Vorteil, daß man sie als heterogene Katalysatoren von dem jeweiligen Reaktionsgemisch abtrennen kann. Des weiteren bieten gerade die erfindungsgemäßen Kombinationen aus Porphyrinen und leitfähigen Polymeren Möglichkeiten Elektronentransferprozesse, ablaufen zu lassen.

[0026] Es sei nun beispielhaft auf weitere bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung hinsichtlich der polymerisierbaren Gruppen eingegangen. Auch sei auf die Synthese und Eigenschaften der mit Hilfe der polymerisierbaren Gruppen und der molekularen, organischen Halbleiter gebildeten Monomere zur Bildung des Polymers in dem erfindungsgemäßen Bauelement eingegangen. Diese bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Bauelementes bzw. des zur Herstellung des erfindungsgemäßen Bauelementes verwendeten Verfahrens werden im folgenden ebenfalls auch anhand von Figuren der Zeichnung beschrieben.

[0027] Zunächst wird in diesem Zusammenhang auf die Synthese der Monomeren eingegangen. Dabei sind als p-leitende Monomere für die Elektropolymerisation pyrrol-substituierte Phthalocyanine interessant, bei denen die polymerisierbare Gruppe über einen Spacer angebracht ist, um die sterische Hinderung während der Polymerisation durch das Phthalocyanin zu minimieren. Das Synthesekonzept sollte die Möglichkeit zur Darstellung von pyrrol-substituierten Phthalocyaninen mit unterschiedlichen Spacerlängen beinhalten, um während der Herstellung die Feststellung zu ermöglichen, ob die Reaktivität der Monomeren mit der Spacerlänge zunimmt. Darüber hinaus ändern sich die elektrischen Eigenschaften der Polymere, wenn die Phthalocyanine als konjugierte Systeme durch längere aliphatische Spacer von den Pyrrolen getrennt sind. Im Rahmen der Erfindung wurde unter anderem Pyrrol-1-yl-Alkanol dargestellt. Die N-alkylierten Verbindungen haben den Vorteil, daß sie synthetisch leicht herstellbar sind, und die Länge der Alkylgruppe einfach zu variieren ist. Die Hydroxylgruppe bietet als funktionelle Gruppe Möglichkeiten zur Anbindung an das Phthalocyanin. Grundsätzlich kann die Anbindung an das Phthalocyanin durch zwei Synthesekonzepte verwirklicht werden. Die eine Möglichkeit ist, den gewünschten Substituenten während der Synthese einzuführen. Das geschieht meist durch die Synthese eines entsprechend substituierten Phthalonitrils. 4-Nitro-phthalonitril eignet sich als Ausgangssubstanz, da sich die Nitrogruppe durch aliphatische Hydroxylgruppen nukleophil substituieren läßt. Die andere Möglichkeit, die elektropolymerisierbare Gruppe einzuführen, ist die Substitution an Phthalocyaninen. Hier wird eine Veresterung eines Tetrakis-4-Carboxy-phenoxy-phthalocyanins bevorzugt. Dieses Konzept hat den Vorteil, daß man die polymerisierbare Gruppe nicht über den gesamten Syntheseverlauf als reaktive Gruppe am Molekül hat. Tetrakis-4-Carboxy-phenoxy-phthalocyanin besitzt jedoch eine geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, so daß eine direkte Veresterung in organischen Lösungsmitteln nicht möglich ist. Bei Veresterungen über das Säurechlorid hat sich gezeigt, daß die Umsetzung nicht quantitativ an allen Substituenten abläuft. Der Syntheseweg über das 4-Nitro-phthalonitril wurde daher bevorzugt, da er saubere, vierfach substituierte Phthalocyanine liefert.

[0028] Die in Bezug auf diese Ausführungsform beschriebene Synthese läßt sich somit in vier Teilbereiche untergliedern:

- Synthese der Pyrrol-1-yl-Alkanole
- Darstellung der Dinitrile
- Cyclotetramerisierung
- Einbau des Zentralmetallions.

[0029] Das Pyrrol-1-yl-alkanol läßt sich aus Pyrrolylkalium und dem entsprechenden Bromalkanol durch nukleophile Substitution in DMSO/THF darstellen. Mit 71% wies diese Reaktion die höchste Ausbeute zur Herstellung der Pyrrol-1-yl-Alkanole auf. Die Reaktion ist in der Fig. 7 schematisch dargestellt. Der eingesetzte Alkohol liegt dabei im Protolysegleichgewicht mit Pyrrolylkalium vor, welches aufgrund des kleineren pKs-Wertes des 2-Bromethanols vollständig auf dessen Seite liegt. Daher wird die doppelte molare Konzentration von Pyrrolylkalium, bezogen auf den Alkohol, eingesetzt. Es entsteht ein Produktgemisch aus Pyrrol und dem gewünschten Pyrrol-1-yl-alkanol. Die erforderliche säulenchromatographische Reinigung ist jedoch relativ zeitaufwendig. Darüber hinaus wurden bei von den Erfindern durchgeführten Versuchsreihen noch Verunreinigungen im Produkt nachgewiesen. Es wird daher für die Erfindung bevorzugt, die gewünschten Pyrrol-1-yl-Alkanole nach einer leicht abgewandelten Vorschrift darzustellen. Dabei wird auf die Herstellung von Pyrrolylkalium verzichtet. Es wird vielmehr zur Deprotonierung Kalium-t-Butylat hinzugesetzt. Das Pyrrolylkalium wird bei dieser Reaktion in situ erzeugt. Auf den Überschuß an Pyrrol kann somit bei dieser Reaktion verzichtet werden, so daß Pyrrol-1-Alkanol als einziges Monomer entsteht. Darüber hinaus läßt sich Kronenether als Phasentransferkatalysator hinzusetzen, wodurch die Reaktion auch in niedrigsiedenden Lösungsmitteln erfolgreich durchge-

führt werden kann. Die Aufreinigung erfolgt bei dieser bevorzugten Variante durch Destillation im Ölpumpenvakuum über eine Vigreux-Kolonne. Bei dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Syntheseverfahrens wurde ebenfalls – wie bei der oben erläuterten Synthese – ein Produktgemisch erhalten. Auch wurde bei beiden beschriebenen Synthesen eine Reaktion der ungeschützten Hydroxylgruppe unter den vorhandenen basischen Bedingungen mit noch vorhandenem Brom-Alkanol zu Ether festgestellt.

[0030] Es ist daher bei der vorliegenden Erfindung für die Synthese der Monomere noch weiter bevorzugt, wenn die in der Fig. 8 schematisch dargestellte Darstellungsmethode verwendet wird. Bei dieser Synthese von Pyrrol-1-yl-Alkanol wird der Aminoalkanol zunächst mit Essigsäure verestert, bevor das Dimethoxytetrahydrofuran zugegeben wird. Die Aminogruppe substituiert den Sauerstoff im Dimethoxytetrahydrofuran und bei höheren Temperaturen werden die Methoxygruppen thermisch eliminiert, so daß der Essigesther des Pyrrol-1-yl-Alkanols entsteht. Dieser wird dann anschließend in Methanol durch Zugabe von KOH gespalten. Die Aufreinigung erfolgt durch Destillation im Ölpumpenvakuum über eine Vigreux-Kolonne. Die Ausbeute des Rohproduktes liegt bei etwa 70%. Ein Vorteil dieses Syntheseweges ist die problemlose Durchführung von großen Ansätzen. Diese Vorschrift läßt sich ohne weiteres für $n = 2$ durchführen.

[0031] Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Ausbeute des Reinproduktes aufgrund der hohen Verluste bei der Destillation von der Ansatzgröße abhängt. Die oben erläuterte Vorschrift sollte für $n = 3$ und $n = 5$ variiert werden. Dabei wird 2-Hydroxyethylamin in der Vorschrift in vierfachem Überschuß, bezogen auf das Dimethoxytetrahydrofuran eingesetzt. Da es sich um eine Flüssigkeit handelt, kann es problemlos zugetropft werden. 3-Hydroxypropylamin ist eine hochviskose Flüssigkeit und 5-Hydroxypentylamin ein Feststoff. Zum Zutropfen wurde 3-Hydroxypropylamin mit 30 ml n-Propanol gemischt und 5-Hydroxypentylamin in n-Propanol gelöst. Aus ökonomischen Gründen sollten beide Amine in nur geringem Überschuß (1,3- bzw. 1,5-fach) eingesetzt werden. Des weiteren hat sich erwiesen, daß bei den längerkettigen Alkoholen die Esterspaltung nach Rühren über Nacht nicht abgeschlossen ist. Aus diesem Grunde sollte die Aufarbeitung bevorzugt vor der Esterspaltung variiert werden. Um dabei die Essigsäure möglichst vollständig vom Essigsäure- ω -pyrrol-1-yl-allylesther abzutrennen, werden die vereinigten organischen Phasen dreimal mit gesättigter Kaliumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Die Reaktionszeit der anschließenden Esterspaltung wird auf 20 Stunden festgesetzt. Die Ausbeuten liegen unabhängig von der Kettenlänge zwischen 25 und 60%.

[0032] Die Darstellung des 4-(2-Pyrrol-1-yl-ethoxy)-Phthalonitril und des 4-(3-Pyrrol-1-yl-propoxy)-Phthalnitril erfolgt gemäß dem schematisch in der Fig. 9 dargestellten Prinzip. Bei der dort abgebildeten Darstellung handelt es sich um eine nukleophile Substitution am Aromaten. Durch den -M-Effekt der Cyano-Gruppen ist die Elektronendichte an der C₄-Position im Aromaten abgesenkt. Nitrofunktionen sind gute Abgangsgruppen und können daher durch Hydroxylgruppen substituiert werden. Bei dieser Substitutionsreaktion zeigen aromatische Hydroxylgruppen die höchste Reaktivität. Die Reaktivität nimmt bei aliphatischen Hydroxylgruppen mit steigender Kettenlänge ab. Das Verhältnis der Edukte wird verändert, um die Aufarbeitung zu vereinfachen. In der beschriebenen Darstellung werden der Alkohol und das Nitrophthalonitril im molaren Verhältnis 1 : 1 eingesetzt. Um einen vollständigen Umsatz des Nitrophthalonitrils zu gewährleisten, wird der Alkohol in mindestens 1,3-fachen Überschuß eingesetzt, so daß auf die chromatographische Abtrennung des Nitrophthalonitrils vorteilhaft verzichtet werden kann. Bei der Darstellung von 4-(3-Pyrrol-1-yl-propoxy)-phthalnitril wird die Reaktionszeit zusätzlich um 4d erhöht. Das Ausfällen der Rohprodukte gelingt in beiden Fällen erst nach vorsichtigem Neutralisieren. In saurer Lösung beginnt das Pyrrol zu polymerisieren, was zu erheblichen Ausbeuteverlusten führt, so daß ein Ansäuern vermieden werden sollte. Die Kristalle bilden sich nur in eiskalter Lösung oder nach vollständiger Abtrennung von Verunreinigungen. Bei 4-(3-Pyrrol-1-yl-propoxy)-phthalonitril beträgt die Kristallisationszeit etwa 4 Wochen. Es ist daher bei der hier beschriebenen, bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Syntheseverfahrens bevorzugt, das Produkt als Öl weiter einzusetzen, wenn die MS- und NMR-Spektren keine Verunreinigungen mehr aufweisen. Die Ausbeute sinkt mit zunehmender Kettenlänge.

[0033] Die Cyclotetramerisierung zum 2,9,16,23-Tetrakis-(pyrrol-1-yl-alkoxy)-phthalocyanin wird gemäß der in Fig. 10 schematisch dargestellten Vorschrift durchgeführt. Dabei wird 0,2 g–0,5 g Dinitril unter Stickstoff in siedendem Pentanol gelöst. Dabei wird eine Spatelspitze Lithium hinzugegeben und eine Dreiviertelstunde gerührt. Bei der Herstellung hat sich gezeigt, daß ein Verlängern der Reaktionszeit auf eine Stunde die Ausbeute erhöht. Nach der Reaktion wird zunächst das Pentanol vollständig im Vakuum entfernt und das zurückbleibende Öl zum Ausfällen in Methanol/Wasser-Gemisch (Volumenverhältnis 1 : 1) gegeben. Beim Tetrakis-(pyrrol-1-yl-alkoxy)-phthalocyanin wird Lithium als Zentralmetall durch Waschen mit dem Methanol-/Wasser-Gemisch entfernt. Um das Lithium im Tetrakis-(pyrrol-1-yl-alkoxy)-phthalocyanin zu entfernen, wird das Phthalocyanin in pH 5 Puffer gerührt, anschließend abfiltriert und mit Wasser neutralisiert. Von einer Behandlung in Essigsäure ist abzusehen, da dies zu einem hohen Verlust durch Polymerisation führt. Für die Darstellung der zentralmetallhaltigen Phthalocyanine wird die Vorschrift abgewandelt. Die Metallierung wird ohne Aufarbeitung in Pentanol durch Zugabe des entsprechenden Metallsalzes zum Ansatz der Cyclotetramerisierung durchgeführt. Die Produktkontrolle erfolgt über UV-Vis-Spektroskopie. Es hat sich erwiesen, daß Zink und Kobalt starke Wechselwirkungen zum Komplex ausbilden. Nickel hingegen läßt sich durch Waschen mit Wasser aus dem Phthalocyanin herausextrahieren. Die Aufarbeitung des Produktes erfolgt aus diesem Grund nicht mit Methanol/Wasser-Gemisch, sondern in reinem Methanol. Die erzielbaren Ausbeuten liegen bei weit über 80%.

[0034] Bei den Perylenen werden als n-Leiter Grundgerüste bevorzugt, die sich – je nach Wahl der polymerisierbaren Gruppe – sowohl anodisch als auch kathodisch polymerisieren lassen. Als n-leitender molekularer organischer Halbleiter wird das 3,4,9,10-Perylentetracarbondiimid bevorzugt. Die polymerisierbaren Gruppen sollten dabei so angebracht sein, daß sie keinen Einfluß auf das konjugierende System haben, um den Leitungscharakter nicht zu verändern. Da am Stickstoff des Diimides ein Knoten im HOMO und LUMO liegt, variieren dort angebrachte Reste die elektronischen Eigenschaften des Systems nicht. Als katodisch polymerisierbare Gruppe ist Hydroxyphenylsubstituent bevorzugt. Als anodisch polymerisierbare Gruppe wird ein Aminophenylsubstituent gewählt.

[0035] Die Synthesen können wie folgt untergliedert werden:

- Darstellung des 1,6,7,12-Tetrachloro-3,4,9,10-perylentetracarbonsäureanhydrid
- Darstellung der Perylen-3,4,9,10-tetracarbondiimide aus Diaminoverbindungen

- Darstellung der Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimide aus Monoaminoverbindungen, wobei die Darstellung der Perylen-3,4,9,10-tetracarbondiimide und der 1,6,7,12-Tetrachloro-3,4,9,10-perylentetracarbondiimide nach den selben Synthesevorschriften durchgeführt wurden.

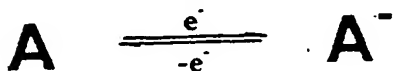
[0036] Die Darstellung des 1,6,7,12-Tetrachloro-3,4,9,10-perylentetracarbonsäureanhydrids erfolgt gemäß der in der Fig. 11 schematisch abgewinkelten Vorschrift durch Chlorierung des Anhydrids. Chlorsulfonsäure eignet sich zum Einführen von Chlor an Aromaten. Iod fungiert bei dieser Reaktion als Katalysator. Die Umsetzung erzielt eine Ausbeute von 98%.

[0037] Die Synthesen der Perylen-3,4,9,10-tetracarbondiimide und der 1,6,7,12-Tetrachloro-3,4,9,10-perylentetracarbondiimide werden gemäß Fig. 12 durchgeführt. Die Diaminokomponente wird bei dieser Vorschrift in über 10-fachem Überschuß eingesetzt, um die Wahrscheinlichkeit einer Polykondensation abzusinken. Es ist weiter bevorzugt darauf zu achten, kanzerogene Lösungsmittel weitgehend zu vermeiden. Anstatt Benzol läßt sich beispielsweise Toluol bzw. Xylol verwenden, wenn es aufgrund der Löslichkeit der Edukte möglich ist. Trotz des hohen Überschusses der Diaminokomponente läßt sich das Perylentetracarbonsäuredianhydrid nicht vollständig umsetzen. Durch Kochen in Kaliumhydroxid lassen sich die Anhydridgruppen dieser Verbindung in zwei Carbonsäuregruppen überführen. Die entstandene Perylentetracarbonsäure ist in Kaliumhydroxid löslich und kann so abgetrennt werden. Die entstandenen Produkte sind in Ameisensäure löslich und konnten so von entstandenen Polymeren abgetrennt werden. Die Produkte lassen sich auch durch eine zweistufige Synthese aus den entsprechenden Monoaminonitroverbindungen herstellen, indem man in einem ersten Reaktionsschritt die Perylencarbondiimide synthetisiert und anschließend die Nitrogruppen reduziert.

[0038] Gemäß Fig. 13 läßt sich das Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid aus Monoaminoverbindungen darstellen. Dabei verläuft für $X = H$ die Umsetzung quantitativ, für $X = Cl$ beträgt die Ausbeute 20%. Die Reaktivität des Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid wird durch die Einführung der Chloratome stark herabgesetzt. Eine Inhibierung der Reaktivität durch die Chloratome bei Umsetzung mit Diaminokomponenten erfolgt nicht.

[0039] Im folgenden wird nun auf weitere Details der erfindungsgemäßen Elektropolymerisation der Phthalocyanine eingegangen. Um die Eduktmengen für die Elektropolymerisation zu minimieren, wird eine Einkompartimentzelle mit 5 ml Volumen verwendet, in der sich eine 1×1 cm große Arbeitselektrode aus ITO (Indium-Zinn-Oxid), ein ebensogroßes Platinnetz als Gegenelektrode und ein Silberdraht als Bezugslektrode befinden. Der Silberdraht dient als Quasibezugslektrode und sollte nach jeder Messung gegen Ferrocen geeicht werden. Bei der Verwendung von $Hg/HgCl$ oder $Ag/AgCl$ als Bezugslektrode können Wasserspuren in das Lösungsmittel gelangen. Da geringe Mengen an Verunreinigungen oder Wasserspuren die an der Anode entstehenden Radikale abfangen und die Polymerisation inhibieren können, sollte keine direkte Bezugslektrode verwendet werden. Die Elektropolymerisation kann mit zwei verschiedenen Abscheidungsverfahren stattfinden: Der potentiostatischen Abscheidung und der potentiodynamischen Abscheidung. Bei der potentiostatischen Abscheidung wird ein konstantes Potential zwischen der Bezugs- und der Arbeitselektrode angelegt, während bei der potentiodynamischen Abscheidung ein zyklisch variiertes Potential verwendet wird. Eine weitere Abscheidungsmöglichkeit besteht in der Reaktion bei konstantem Stromfluß (galvanostatisch) oder gezielt vorgegebenen variierendem Stromfluß (galvanodynamisch). Die Polymerisationsbedingungen sollten sowohl für die potentiostatische als auch für die potentiodynamische Abscheidung auf eine maximal erreichbare Schichtdicke hin optimiert werden. Von den Erfindern wurden außer den Pyrrol-substituierten Phthalocyaninen auch Tetraminophthalocyaninato-Nickel als Vergleichssubstanz verwendet. Aufgrund der geringen Löslichkeit der Monomeren ($3 \cdot 10^{-4}$ bis $9 \cdot 10^{-4}$ mol/l) sollte mit einer gesättigten Lösung gearbeitet werden. Damit die Lösung über die gesamte Reaktionszeit die gleiche Konzentration aufweist, sollten etwa jeweils 10^{-3} mol/l eingesetzt werden. Die Spannungen in den in den Figuren dargestellten Cyclovoltammogrammen sind jeweils gegen SCE angegeben.

[0040] Bei der Cyclovoltammometrie werden Dreiecks-Spannungen zwischen der Arbeits- und der Referenzelektrode mit Hilfe eines Potentiostaten angelegt. Dazu wird das Potential zwischen einem Anfangs- und einem Umkehrpotential mit der Zeit kontinuierlich geändert. Die zwischen der Arbeits- und der Gegenelektrode fließenden Ströme werden gemessen. Durch Division der Ströme durch die aktive Elektrodenfläche erhält man die Stromdichten. Cyclovoltammogramme sind die aus dieser Meßtechnik resultierende Auftragungen der Ströme bzw. Stromdichten gegen die Spannungen. Reaktion 1 zeigt ein Cyclovoltammogramm einer Substanz die in Lösung folgende Reaktion eingehen kann:



[0041] Die von der Elektrode aufgenommene bzw. abgegebenen Ladungen Q erhält man durch Integration der Kurve: $q = \int i dt$ Gleichung 1

[0042] Man unterscheidet bei der Cyclovoltammometrie drei Grenzbereiche:

- die reversible Reaktion
- die quasireversible Reaktion
- die irreversible Reaktion.

[0043] Bei der reversiblen Reaktion liegt der Abstand des kathodischen und anodischen Peakpotential zwischen 57 und 60 mV. Der theoretisch berechnete Wert von 59,2 mV wird selten gemessen, da es durch Widerstandseffekte der Lösung zu kleinen Verzerrungen kommt. Die Ladungsmengen q_A und q_K sind betragsmäßig gleich groß. Das Peakpotential läßt sich durch folgende Formel bestimmen:

$$E^0 = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2}$$

Gleichung 2

[0044] Ist die Rate des Elektronentransfers langsam im Vergleich zur Zeitskala (bei großen Vorschubgeschwindigkeiten) so ist das thermodynamische Gleichgewicht zwischen A und A' gestört. Der Abstand der Peakpotentiale vergrößert sich. Für den Fall kann das Redoxpotential nicht mehr exakt bestimmt werden. Man spricht von einer Quasi-reversiblen Reaktion. Gleichung 2 wird zumeist für eine Näherung des Redoxpotentials verwendet.

[0045] Überlappen die Peaks der anodischen und kathodischen Reaktion nicht mehr, spricht man im elektrochemischen Sinn von einer irreversiblen Reaktion. Die gezeigten Cyclovoltammogramme sind keine irreversiblen Reaktionen im elektrochemischen Sinn, sondern sie sind von der chemischen Natur her irreversibel. Bei diesen Reaktionen lassen sich keine Redoxpotentiale angeben.

[0046] Die Figuren der Zeichnung zeigen die Veränderungen der Cyclovoltammogramme während der potentiodynamischen Polymerisation. Die erhaltenen Schichtdicken und die aufgenommenen Ladungen werden anschließend im Vergleich zu den potentiostatischen Polymerisationen diskutiert. Es werden pro Monomer jeweils zwei Cyclovoltammogramme (CV) gezeigt. Im ersten CV gemäß Fig. 14 sind die ersten fünf Zyklen zu sehen, um die Veränderungen des Potentials zwischen Monomer und Polymer zu verdeutlichen. Im zweiten CV gemäß Fig. 15 ist jeder fünfte Zyklus aufgetragen, um die Sättigung der Ströme aufzuzeigen. Vorweg werden die einzelnen Polymerisationsparameter optimiert. Die hier gezeigten potentiodynamischen Elektropolymerisationen werden bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s durchgeführt. Eine Steigerung der Scangeschwindigkeit führt zu weniger ausgeprägten Oxidations- und Reduktionspeaks und zu geringeren Filmdicken nach gleicher Abscheidungszeit. Als Lösungsmittel werden Acetonitril, Dichlormethan (DCM) und Dimethylformamid (DMF) verwendet. Die Pyrrolsubstituierten Phthalocyanine erreichen aus DCM die größten Schichtdicken und das Tetraamino-Phthalocyaninato-Nickel aus DMF. Als Leitsalze werden Tetrabutylammoniumtetrakisfluorborat (TBABF₄), Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAClO₄) und Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAPF₆) untersucht, wobei die Abscheidung des Tetraaminophthalocyaninato-Nickel optimal aus einer Lösung mit 0,1 mol/l TBAClO₄ gelingt. Die Pyrrol-substituierten Phthalocyanine hingegen erreichen bei der Abscheidung aus 0,1 mol/l TBAPF₆ die größten Schichtdicken. Die potentiodynamische Polymerisation wird jeweils nach zwei Stunden abgebrochen. Die nachfolgende Tabelle soll einen Überblick über die optimierten Reaktionsbedingungen gemäß der Erfindung geben:

Tabelle 2

Monomer	Einwaage Monomer 10 ⁻³ mol/l	Lösungs- mittel (5 ml)	Leitsalz	Einwaage Leitsalz (0,1 mol/l)	Polymeri- sations- zeit
NiPc- [NH ₂] ₄	3,2 mg	DMF	TBAClO ₄	0,16 g	2h
H ₂ Pc[pyr- rolylpro- poxy] ₄	5,0 mg	DCM	TBAPF ₆	0,19 g	2h
H ₂ Pc[pyr- rolylet- hoxy] ₄	4,8 mg	DCM	TBAPF ₆	0,19 g	2h
ZnPc[pyr- rolyl- ethoxy] ₄	5,1 mg	DCM	TBAPF ₆	0,19 g	2h
NiPc[pyr- rolylet- hoxy] ₄	5,0 mg	DCM	TBAPF ₆	0,19 g	2h
CoPc[pyr- rolylet- hoxy] ₄	5,0 mg	DCM	TBAPF ₆	0,19 g	2h

[0047] Die potentiodynamische Elektropolymerisation von Tetraaminophthalocyaninato-Nickel wird in DMF mit 0,1 mol TBAClO₄ als Leitsalz durchgeführt. Das Monomer besitzt drei Oxidationspeaks (0,29 V; 0,72 V; 0,98 V) und zwei Reduktionspeaks (0,55 V; 0,95 V). Die Lage der Oxidationspeaks verschiebt sich beim Übergang vom Monomeren zum Oligomeren deutlich zu positiveren Potentialen. Der erste Oxidationspeak des Oligomeren liegt bei 0,55 V und der zweite bei 0,95 V. Der dritte Oxidationspeak ist beim Oligomeren außerhalb des abgefahren Spannungsbereiches. Der zweite Reduktionspeak verschiebt sich nicht (0,87 V). Hingegen ist der erste Reduktionspeak des Oligomeren leicht zu höheren Spannungen auf 0,35 V verschoben.

[0048] In der Fig. 15 ist jeder fünfte Zyklus aufgetragen. Man erkennt, daß die Oxidations- und Reduktionspeaks erst an Intensität zunehmen, dann jedoch ab dem 20. Zyklus abnehmen. Die potentiodynamische Elektropolymerisation von Tetrakis-(2-pyrrol-1-yl-etoxy)-Phthalocyanin wird in DCM als Lösungsmittel durchgeführt. Als Leitsalz wird 0,1 mol/l TBAPF₆ verwendet. Die Fig. 16 zeigt das entsprechende CV. Das zentralmetallfreie Tetrakis-(2-pyrrol-1-yl-etoxy)-Phthalocyanin zeigt zwei Oxidationspeaks (0,79 V; 1,20 V) und ein Reduktionspeak (1,03 V). Die Lage des Reduktionspeak verändert sich während der Polymerisation nicht. Beim Übergang vom Monomeren zum Oligomeren verschieben sich die Oxidationspeaks zu positiveren Potentialen (1,2 V; 1,38 V). Die Oxidations- bzw. Reduktionspeaks nehmen nach den ersten fünf Zyklen stark ab. Das Maximum der Stromdichte bei 1,4 V nimmt mit wachsender Schichtdicke stetig ab.

[0049] Zu der Elektropolymerisation ist festzuhalten, daß diese zu der Gruppe der elektroorganischen Synthesen gehört. Elektronenreiche Aromaten können durch elektrochemische Oxidation bzw. Reduktion zur Polymerisation gebracht werden. Die meisten leitfähigen Polymere werden anodisch (oxidativ) polymerisiert. Dieses Verfahren kann vorteilhaft ebenfalls für nicht leitfähige Polymere verwendet werden. Die kathodische Polymerisation von Phenol zu Polyphenylenoxiden ist ebenfalls möglich. Der Vorteil dieser Methode sind die resultierenden homogenen Schichten, deren Dicke über die Abscheidungszeit gut kontrolliert werden kann. Mit dieser Technik ist es ebenfalls vorteilhaft möglich,

die Schichten schon während der Abscheidung zu dotieren.

[0050] Es läßt sich gegebenenfalls durch Erzeugung von Radikalen an modifizierten Elektroden mit Hilfe von Strom auch eine radikalische Polymerisation durchführen.

[0051] Die Präparation erfolgt gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der Erfindung in einer 3-Elektroden-Anordnung, wie sie für die Cyclovoltammetrie verwendet wird. Alternativ wäre eine 2-Elektroden-Anordnung ebenfalls verwendbar. Die Fig. 17 zeigt eine entsprechende Anordnung gemäß der Erfindung als Prinzipskizze. Als Quasireferenz-elektrode (RE) wird bei diesem Verfahren ein Silberdraht, oder ein Silberdraht mit einer Silberchloridbeschichtung verwendet. Er besitzt den Vorteil, daß er nicht in Kontakt zu wässrigen Elektrolyten stehen muß, und somit Wasserspuren als Verunreinigungen ausgeschlossen werden können. Er muß jedoch nach jeder Messung gegen Ferrocen geeicht werden.

Für elektroorganische Synthesen werden 1- und 2-Kompartiment-Zellen verwendet. Die Anordnung gemäß Fig. 17 ist eine 2-Kompartiment-Zelle. Bei dieser Zelle ist die Anode (AE) von der Kathode (KE) durch eine semipermeable Trennwand (ST) abgetrennt. Für die Erfindung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Elektroden in einer besonderen Art und Weise anzuordnen. Normalerweise wird die Referenzelektrode in der Nähe der Arbeitselektrode angeordnet, während die Gegenelektrode in einem weiteren Abstand angeordnet ist. Für die Erfindung ist es jedoch bevorzugt, die Gegenelektrode möglichst nahe an der Arbeitselektrode anzuordnen und die Referenzelektrode hinter der Arbeitselektrode in einem größeren Abstand anzuordnen. Die Eignung der Zelle hängt vom Monomer ab und sollte individuell auf das Monomer abgestimmt werden.

[0052] Die in der Fig. 17 dargestellte Zelle besitzt zusätzlich zwei Öffnungen zum Spülen von Inertgasen. Um homogene Schichten zu erreichen, sollte die Gegenelektrode (GE) die gleiche Geometrie und Größe aufweisen wie die Arbeitselektrode und parallel ausgerichtet sein. Die Abscheidung kann dabei nach drei verschiedenen Verfahren erfolgen: Bei konstanter Spannung (potentiostatische Abscheidung), konstantem Strom (galvanostatische Abscheidung) oder bei zyklisch variierendem Potential (potentiodynamische Abscheidung). Die Art Abscheidung bestimmt dann die Morphologie der derart abgeschiedenen Schichten. So ist insbesondere bei der potentiodynamischen Abscheidung möglich, eine höhere Porosität der Schichten, d. h. eine erhöhte Porengröße zu erreichen. Auf diese Weise wird die Empfindlichkeit einer derartigen Schicht verbessert, da in eine porösere Schicht mehr Gasmoleküle eines zu detektierenden Gases eindiffundieren können. Die Arbeitsweise der dargestellten Zelle soll am Beispiel des Pyrrols erläutert werden. Die einzelnen Reaktionsschritte sind in den Fig. 18a bis d dargestellt. Dabei wird zunächst Pyrrol an der Anode zum Radikal oxidiert. Dieses kann dann entweder mit einem weiteren Radikal oder mit einem Pyrrolmolekül reagieren. Der erste Fall soll hier als Radikal-Radikal-Dimerisierung bezeichnet werden, während der zweite Fall hier als Radikal-Substrat-Dimerisierung bezeichnet wird, wobei der erste Reaktionsweg wahrscheinlicher ist. In beiden Fällen werden zwei Protonen abgespalten und bei der Radikal-Substrat-Kupplung wird ein Elektron abgegeben. Über die fortschreitende Reaktion erhält man Polypyrrol. Die Elektropolymerisation von Anilin und Aminosubstituierten Aromaten soll am Beispiel von der Elektropolymerisation von Tetraaminophthalocyaninato-Nickel gemäß der Fig. 19 dargestellt werden. Bei dem in der Fig. 19 dargestellten Mechanismus der Elektropolymerisation von Tetraaminophthalocyaninato-Nickel handelt es sich ebenfalls um eine anodische Polymerisation. Auch bei dieser Reaktion ist die Radikal-Radikal-Dimerisierung wahrscheinlicher.

[0053] Im folgenden sollen die potentiodynamische und die potentiostatische Abscheidung miteinander verglichen werden.

[0054] Zunächst sollen die aufgenommenen Ladungsmengen während der statischen und dynamischen Polymerisation von P2 miteinander verglichen werden. Für die Berechnung der Ladungsmenge der potentiostatisch abgeschiedenen Polymere, wird die Polymerisation nach verschiedene Reaktionszeiten abgebrochen und die während der Reaktion gemessenen Ströme gegen die Zeit integriert. Um die Ladungsmengen während der potentiodynamischen Polymerisation zu bestimmen, wird ein CV, das über 2 h aufgenommen wurde, in die einzelnen Cyclen zerlegt. Anschließend werden die Spannungen mit der Vorschubgeschwindigkeit in Zeiten umgerechnet. Die daraus resultierenden Graphen (Strom gegen Zeit) werden integriert zur Berechnung der pro Cyclen ausgenommenen und abgegebenen Ladung. Die erhaltenen Beträge werden subtrahiert, um die im Polymer verbliebenen Ladungen zu erhalten. Zum Vergleich der Ergebnisse der potentiostatischen und der potentiodynamischen Elektropolymerisation werden die Gesamtmengen der Ladungen pro Cyclen durch Addition der jeweils vorhergehenden Cyclen bestimmt und gegen die Zeit bis zum jeweiligen Cyclen aufgetragen.

[0055] Die Ergebnisse der Berechnung sind in der Fig. 20 dargestellt. Bei gleicher Polymerisationszeit nehmen die potentiodynamisch hergestellten Schichten des Tetrakis-(2-pyrrol-1-yl-phthalocyanin) 1/3 mehr Ladungsträger auf als die potentiostatisch hergestellten Schichten. Die von dem Polymer aufgenommene Ladung sättigt mit fortschreitender Reaktionszeit bei beiden Präparationsmethoden. Die nachfolgende Tabelle soll einen Vergleich der potentiostatischen und der potentiodynamischen Elektropolymerisation ermöglichen.

Tabelle 3

Monomer	Polymerisationsmethode	Schichtdicke [nm]	Rauhigkeit [nm]	aufgenommene Ladung [C]
NiPc-[NH ₂] ₄ A1	statisch	690	60	0,228
	dynamisch	1100	380	0,503
H ₂ Pc[pyrrolylpropoxy] ₄ P1	statisch	5050	1270	0,232
	dynamisch	2850	600	0,342
H ₂ Pc[pyrrolylethoxy] ₄ P2	statisch	3000	1200	0,181
	dynamisch	1900	400	0,298

	dynamisch	1900	400	0,298
ZnPc[pyrrolylethoxy] ₄ P3	statisch	120	30	0,024
	dynamisch	120	10	0,020
NiPc[pyrrolylethoxy] ₄ P4	statisch	80	60	0,049
	dynamisch	100	20	0,097
CoPc[pyrrolylethoxy] ₄ P5	statisch	810	60	0,021
	dynamisch	740	200	0,020

[0056] Bei den Polymeren, die über 1 µm Schichtdicke erreichen, ist die aufgenommene Ladung bei der potentiodynamischen Abscheidung deutlich größer als bei der potentiostatischen. Die erreichten Schichtdicken sind bei den polymeren Phthalocyaninen mit Nickel als Zentralmetall bei der potentiodynamischen Elektropolymerisation dicker. Bei den anderen zentralmetallhaltigen Polymerfilmen sind die erreichten Schichtdicken nach beiden Präparationsmethoden ähnlich. Für die Filme der zentralmetallfreien Polymere erreichen die potentiostatisch abgeschiedenen Filme größere Schichtdicken. Für die Erfindung sind Schichtdicken zwischen 1 µm und 5 µm vorteilhaft.

[0057] Die Monomeren, die nur geringe Schichtdicken erreichen, haben einen geringen Ladungsverbrauch. Jedoch ist der Ladungsverbrauch pro Schichtdicke für die einzelnen Monomere unterschiedlich. Die maximal erreichte Schichtdicke hängt deutlich von der Struktur des Monomeren ab. Bei den Pyrrol-substituierten Phthalocyaninen wachsen die

zentralmetallfreien Monomere deutlich zu höheren Schichtdicken auf. Die Verlängerung des Alkylspacers zwischen dem Phthalocyanin und dem Pyrrolsubstituenten führt zu größeren Schichtdicken nach der Elektropolymerisation. Der Einbau des Zentralmetalls bei diesen Verbindungen führt zu geringeren Schichtdicken bei gleicher Polymerisationszeit. Folgende Punkte sind die Hauptgründe für die unterschiedlichen erreichten Schichtdicken:

- Löslichkeit
- Reaktivität
- Leitfähigkeit des resultierenden Polymers
- Elektrodenkinetiken.

[0058] Die zentralmetallhaltigen Pyrrol-substituierten Phthalocyanine besitzen eine geringere Löslichkeit als die zentralmetallfreien ($\sim 10^{-4}$: $\sim 5 \cdot 10^{-4}$). Damit läßt sich erklären, warum die zentralmetallhaltigen Monomere geringere Schichtdicken erreichen. Nicht erklären läßt sich damit wiederum, warum das Cobalt-haltige Phthalocyanin größere Schichtdicken erreicht als das Zink- bzw. Nickel-haltige. Dies liegt daran, daß das redoxaktive Zentralmetall die Polymerisation aktiviert. Das Polymerisationsverhalten der Pyrrol-substituierten Phthalocyanine unterscheidet sich von denen der tetraaminosubstituierten Phthalocyanine. Bei den Pyrrol-substituierten Phthalocyaninen erreicht das Cobalt-haltige die größten Schichtdicken, gefolgt vom Nickel-haltigen. Das Zink-haltige Monomer wächst am schlechtesten auf. Bei den Tetraaminosubstituierten Phthalocyaninen wächst das Nickel-haltige Phthalocyanin zu den größten Schichtdicken auf, das Zink-haltige erreicht die zweitdicksten Schichtdicken und das Cobalt-haltige zeigt die geringste Reaktivität. Nickel-haltige Phthalocyanine zeigen höhere spez. Leitfähigkeiten als andere Phthalocyanine. Von daher ist ein Aufwachsen zu hohen Schichtdicken zu erklären. Ursache für das abweichende Reaktionsverhalten ist die Elektronendichte der Radikalkationen. Die Tetraaminosubstituierten Phthalocyanine besitzen aufgrund der mesomer schiebenden Amino-Gruppen eine höhere Elektronendichte im Aromaten als die Pyrrol-substituierten Phthalocyanine.

[0059] Das Monomer mit dem C_3 -Spacer zwischen der Pyrrolgruppe und dem Phthalocyanin wächst zu größeren Schichtdicke auf als das Monomer mit dem C_2 -Spacer. Da die Löslichkeiten vergleichbar sind, wird dieser Grund für ein unterschiedliches Aufwachsenverhalten ausgeschlossen. Die geringe sterische Hinderung der Pyrrolgruppe beim Monomer mit dem C_3 -Spacer erhöht die Reaktivität der Polymerisation. Die Leitfähigkeit der resultierenden Polymere ist vergleichbar.

[0060] Das Polymer des Amino-substituierte Phthalocyanin besitzt eine deutlich höhere Leitfähigkeit als die Pyrrol-substituierten Phthalocyanine.

[0061] Die Elektrodenkinetiken sind für die hier beschriebenen Monomeren ähnlich, da die Größe der Moleküle und ihre Polarität nicht stark variieren. Man kann also annehmen, daß die Diffusionskonstanten und die Wechselwirkungen mit der Elektrode ähnlich sind.

[0062] An den dargestellten Perylenen wird die Elektropolymerisation durchgeführt. Das Hydroxyphenoxy-substituierte Perylen 16 läßt sich bei negativen Potentialen mit $CaCl_2$ als Leitsalz aus DMF auf ITO abscheiden. Eine Elektropolymerisation in Gegenwart von $TBAPF_6$ als Leitsalz ist nicht möglich. Auffallend ist das Redoxpaar bei $-0,56$ V. Da es bei den elektropolymerisierbaren Phthalocyaninen nicht auftritt, läßt es sich dem Perylen-Grundgerüst zuordnen. Das Maximum verschiebt sich zu weniger negativen Potentialen. Das wachsende Polymer läßt sich schwerer reduzieren, als das Monomer. In der Fig. 21 ist jeder fünfte Cyclus der Elektropolymerisation aufgetragen.

[0063] Das tetrachlorierte Hydroxyphenoxy-substituierten Perylen 17 läßt sich bei gleichen Bedingungen nur in sehr geringen Schichtdicken abscheiden. Das Redoxpaar des Perylengrundgerüsts liegt bei $0,3$ V und ist nur während der ersten Cyclen zu erkennen. Gezeigt wird in der Fig. 22 ebenfalls jeder fünfte Cyclus der potentiodynamischen Abscheidung. Die Stromdichten nehmen nach wenigen Cyclen rapide ab.

[0064] Die Aminophenoxy-substituierten Perylene 11-15 lassen sich in DMF weder mit $CaCl_2$ noch mit $TBAPF_6$ als Leitsalz auf ITO abscheiden. Auf Platinelektroden hingegen setzt die Polymerisation bei den Perylenen mit Di-aminophenylether als Substituenten (11, 12) mit $TBAPF_6$ als Leitsalz ein. Die Filme wachsen jedoch nur zu geringen Schichtdicken auf. Fig. 23 zeigt jeden fünften Cyclus der potentiodynamischen Elektropolymerisation von 11.

[0065] Auch hier zeigt sich die Einführung der Chloratome für die Elektropolymerisation ungünstig. Wie man aus der Fig. 24 entnehmen kann, sind die Stromdichten bei der potentiodynamischen Abscheidung von dem chlorierten PTCDI 12 deutlich geringer, als die der nicht chlorierten Derivate 11. Die Abnahme der Stromdichten mit der Cyclenzahl ist bei dem chlorierten PTCDI-Derivat (12) deutlich größer.

[0066] Generell zeigen die PTCDA, die mit Di-amino-diphenylether umgesetzt werden (11, 12) die höchste Reaktivität unter den Aminosubstituierten Perylenen 11-15. Die sterische Hinderung kann somit während der Elektropolymerisation durch eine längeren Spacer verringert werden. Die Erhöhung der Elektronendichte im angreifenden Aromaten durch den Sauerstoff als Heteroatom begünstigt die Polymerisation zusätzlich. Die Substitution der PTCDA mit Methyl-paradiaminodiphenyl (13) führt zu keiner Erhöhung der Reaktivität. Die sterische Hinderung während der Elektropolymerisation wird auch in diesem Fall herabgesetzt, jedoch die Elektronendichte im reagierenden Aromaten nicht erhöht. Ein Unterschied in der Reaktivität zwischen den Meta- und Para-Di-aminophenylsubstituierten PTCDA's (14 und 15) ist nicht vorhanden.

[0067] Die Polymerisationsparameter sollten für das p-Di-amino-substituierte PTCDA (14) optimiert werden. Durch den Zusatz von Perchlorsäure als Katalysator kann die Reaktivität der Elektropolymerisation erhöht werden. Eine potentiodynamische Abscheidung von 14 auf ITO gelingt. Fig. 25 zeigt jeden fünften Cyclus der Elektropolymerisation von 14 in DMF mit $TBAPF_6$ als Leitsalz mit zwei Tropfen Perchlorsäure als Katalysator. Die Reaktion setzt bei positiven Potentialen ein im Vergleich zum $NiPc[NH_2]_4A1$ ein ($1,4$ V bei 14 und $1,1$ V bei $NiPc[NH_2]_4A1$), wobei sich die Maxima der Oxidation und der Reduktion für das PTCDI 14 zu geringeren positiven Potentialen verschiebt. Ein Grund für die Potentialverschiebung ist die Protonierung des 14.

[0068] Da die Elektropolymerisation durch Säuren katalysiert wird, empfiehlt sich generelle der Einsatz von sauren Elektrolyten während der Reaktion. Die Verwendung von wasserfreien Säuren, wie HBF_4 -Etherat Komplexen führt

ebenfalls zu einer weiteren Steigerung der Reaktivität.

[0069] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Bauelementes enthält ein bevorzugt elektrisch leitendes Substrat, welches weiter bevorzugt in der Form von Interdigitalelektroden mikrostrukturiert sein kann. Auf diesem Substrat ist die das Polymer enthaltende Schicht bevorzugt aufpolymerisiert. Die Digitalelektroden sind dabei bevorzugt als Finger ausgebildet, die auch einander gegenüberliegend kammtartig ineinander verschachtelt sein können. Dabei ist es bevorzugt, wenn der Abstand der Digitalelektroden eines Kammes zwischen 1 µm und 2 µm liegt. Ein kleiner Abstand der Digitalelektroden untereinander ist vorteilhaft, da dann die anschließend aufgebraute Polymerschicht auf jeden Fall als geschlossene Schicht aufgebracht werden kann.

[0070] Bei einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können die Elektroden des erfindungsgemäßen Bauelementes durch Aufgalvanisieren eines weiteren anderen Metalls verändert werden. Dabei kann beispielsweise nur ein Teil der Elektroden des erfindungsgemäßen Bauelementes durch Aufgalvanisieren eines weiteren Metalls verändert werden, so daß zwei oder mehr unterschiedlich in mikrostrukturierter Weise auf dem erfindungsgemäßen Bauelement zur Verfügung gestellt werden. Auf diesen unterschiedlichen Elektroden kann anschließend die Polymerschicht aufpolymerisiert werden. Dabei kann ebenfalls eine heterogene Polymerschicht, wie sie weiter unten noch beschrieben ist, verwendet werden, um die Eigenschaften des erfindungsgemäßen Bauelementes auf beispielsweise ein zu detektierendes Gas abzustimmen.

[0071] Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Bauelement ein Sensor zur Messung des mindestens Vorhandenseins, bevorzugt der Konzentration, von Stoffen in Gasen und/oder Flüssigkeiten und/oder Feststoffen, bevorzugt von Gasen in Luft, wobei die Schicht zur Messung des Vorhandenseins, bevorzugt der Konzentration, sensorisch aktiv ist. Die erfindungsgemäß ausgebildete Schicht bildet somit den zentralen Abschnitt eines Sensors. Derartige Sensoren können auch als Array, d. h. in Reihe geschaltet, zur quantitativen und qualitativen Detektion von Gasen und/oder Flüssigkeiten verwendet werden. Diese Sensoren können beispielsweise für unspezifische Messungen in der Luftgüteüberwachung in einem Kraftfahrzeug, bei der sensorgesteuerten Ablüftung von geschlossenen Räumen, beispielsweise eines Badezimmers, und bei Lebensmittelgüteuntersuchungen, beispielsweise in Obst-/Fleischabteilungen und Lagerhäusern eingesetzt werden. Mit dem erfindungsgemäßen Polymersensor lassen sich dabei vorteilhaft gleichzeitig mehrere verschiedene Gase, die durch den Reifeprozess der Lebensmittel entstehen, erfassen. Dabei ist es beispielsweise möglich, verschiedene Polymere in einer einzigen Polymerschicht zu integrieren, so daß die Eigenschaften des entsprechenden Sensors gezielt auf die zu detektierenden bzw. zu überwachenden Lebensmittel abgestimmt werden können. Aber auch bei nur einem Polymer lassen sich verschiedene Gase erfassen, da das Polymer mit unterschiedlichen Gasen auch unterschiedlich reagiert. Diese unterschiedlichen Reaktionen können dann anschließend in einer Rechereinheit mit bestimmten Eichwerten der entsprechenden Gase verglichen werden, so daß diese Gase dann entsprechend durch Zuordnung der erfaßten Werte zu den Eichwerten bestimmt werden können.

[0072] In weiteren bevorzugten Ausführungsformen kann die erfindungsgemäß eine Kombination aus einem Polymer und einem molekularen organischen Halbleiter enthaltene Schicht auch eine Antistatikfolie, ein organischer Feldeffekttransistor (OFET), eine organische Leuchtenmissionsdiode (OLED), eine photovoltaische Zelle, eine Schottkyzelle und/oder eine Batterie sein. Im folgenden seien einige dieser Anwendungsgebiete beispielhaft erläutert.

[0073] Das größte industrielle Anwendungsgebiet von leitfähigen Polymeren ist die elektromagnetische Abschirmung von elektronischen Komponenten. Antistatikfolien werden hauptsächlich aus Poly-3,4-ethyldioxythiophen (PEDOT) hergestellt.

[0074] Die andere bereits produktionsreife Anwendung sind OLED's. Die Fig. 26 zeigt den schematischen Aufbau.

[0075] Als Kathode wird ein reaktives Metall eingesetzt, wie Calcium oder Magnesium. Typische organische Schichten als Leucht- bzw. -Emitterschicht sind PPV oder Alq₃. PEDOT dient bei den OLED's zum einen zur Glättung des Substrates, und zum anderen als Lochleiterschicht. Typisches Anodenmaterial ist Indium-Zinn-Oxid (ITO). Es besitzt eine hohe Leitfähigkeit und ist transparent. Es können jedoch auch leitfähige Polymere eingesetzt werden, so daß flexible OLED's entstehen. Das Funktionsprinzip ist identisch zu den anorganischen LED's, durch die Anode werden Löcher injiziert, und durch die Kathode Elektronen. Beide wandern durch das angelegte Feld in die Leuchtschicht, wo sie unter Abgabe elektromagnetischer Strahlung rekombinieren.

[0076] OLED's sind die physikalische Umkehrung der photovoltaischen Zelle, in der durch Einstrahlung elektromagnetischer Strahlung Strom erzeugt wird. Für organische photovoltaischen Zellen werden ein organischer n-Halbleiter (z. B. Me-PTCDI) und ein organischer p-Halbleiter (z. B. ZnPc) miteinander kombiniert. Es ist auch möglich, Schottky-Zellen aus einem organischen Halbleiter und einem leitfähigen Polymer als Metallsatz herzustellen. Die Fig. 27 zeigt typische Strukturen einer organischen photovoltaischen Zelle und einer Schottky-Zelle.

[0077] Während organische Leuchtdioden sowohl von den Lebensdauern als auch von der Lichtintensität mit anorganischen LEDs konkurrieren können, erreichen organische Photovoltaizellen bislang nicht die Wirkungsgrade anorganischer Zellen. Die Wirkungsgrade liegen bei 1% (MePTCDI/ZnPc) im Vergleich zu 35,8% (GaAs/GaSb). Das Funktionsprinzip einer photovoltaischen Zelle zeigt die Fig. 28.

[0078] In der Raumladungszone, die durch den Kontakt eines n- und eines p-Halbleiters entsteht, werden Elektronen durch elektromagnetische Strahlung von besetzten in unbesetzte Zustände angeregt. Das entstandene Exzitonenpaar wird durch das elektrische Feld getrennt. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit von organischen Halbleitern und leitfähigen Polymeren ist der Aufbau von OFET. Ihre Wirkungsweise ist mit den anorganischen Feldeffekttransistoren identisch. Die Ströme zwischen Emitter und Kollektor können durch die an der Basis angelegte Spannung kontrolliert werden. Ihr Anwendungsgebiet ist nicht wie bei anorganischen Transistoren beschränkt auf die Verstärkung von Strömen, sondern erstreckt sich ebenfalls in die chemische Sensorik. Die halbleitenden Eigenschaften von organischen Materialien verändern sich durch Wechselwirkungen mit oxidierenden bzw. reduzierenden Stoffen. Es kommt zu einem Elektronentransfer, wodurch sich die Lage des Fermi-Niveaus verschiebt. Die Ströme zwischen Emitter und Kollektor ändern sich bei gleichbleibender Spannung an der Basis. Dadurch können diese Stoffe (z. B. NH₃-Gas) detektiert werden. Die Fig. 29 zeigt den schematischen Aufbau eines organischen Feldeffekttransistors.

[0079] Denkbar ist auch eine Kombination eines OFET mit einer OLED. Die Kollektorströme eines OFET, die in Gegenwart eines zu detektierenden Stoffes ansteigen werden an eine OLED geleitet. Durch die anliegenden Ströme kombi-

nieren in der Leuchtschicht Ladungsträgerpaare und elektromagnetische Strahlung wird emittiert. Dadurch können zu detektierende Gase direkt in ein Leuchtsignal umgesetzt werden.

[0080] Des weiteren können leitfähige Polymere in Batterien eingesetzt werden. Sie sind leichter als Metalle und bieten dadurch Vorteile. Diese Batterien lassen sich beispielsweise aus zwei unterschiedlich dotierten Polyacetylschichten aufbauen. Eine Schicht ist mit Li-Ionen dotiert und die andere mit Iod. Als Elektrolyt kann ein mit Polypropylencarbonat und LiClO_4 getränktes Filterpapier verwendet werden. Der Aufbau einer solchen Batterie ist in Fig. 30 dargestellt.

[0081] Durch das erfindungsgemäße Einbringen von Pigmentstoffen in die erfindungsgemäße Batterie wird der Vorteil erreicht, daß die Leitfähigkeit einer derartigen Polymerbatterie über einen langen Zeitraum erhalten bleibt. Darüber hinaus sind die erfindungsgemäßen Polymerbatterien auch unempfindlicher gegen kleine Löcher in den zum Aufbau der Batterie verwendeten Schichten. Bei einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Batterien sind diese aufgrund der verwendeten Pigmentstoffe farbig ausgebildet. Dabei können die Pigmentstoffe derart gewählt werden, daß sich die Farbe ändert, bevorzugt im Verlaufe des Entladungsvorganges der Batterie. Für den Benutzer einer derartigen Batterie ist es daher – ohne das eine zusätzliche Batteriestandsanzeige verwendet werden muß – durch die Farbe der Batterie selbst erkennbar, ob die Batterie voll oder eher leer ist. Auch dabei läßt sich durch die erfindungsgemäße Kombination von Pigmentstoffen und Polymer die gegenüber dem Stand der Technik erhöhte mechanische Stabilität der erfindungsgemäßen Batterien verwirklichen.

[0082] Eine weitere Anwendung sind elektrochemische Muskeln. Die erfindungsgemäßen Polymere schwellen bei Dotierung an. Diese Ausdehnung kann in Aktuatoren eingesetzt werden.

[0083] Fig. 31 zeigt eine bevorzugte Ausführungsform eines organischen Feldeffekttransistors (OFET) 10. Der OFET 10 weist ein Metallsubstrat 5 auf. Auf dem Metallsubstrat ist ein Isolator 4 angeordnet. Auf dem Isolator 4 befindet sich die erfindungsgemäße Polymerschicht 3. In der Polymerschicht 3 sind als Drain 1 und Source 2 zwei leitende Schichten eingebettet. Das Substrat 5 dient als Gate des Transistors 10.

[0084] Fig. 35 zeigt eine weitere Ausführungsform der Erfindung. Bei diesem Beispiel sind Drain 1 und Source 2 aus unterschiedlichen Metallen gebildet. Auch ist die Polymerschicht 3 in zwei Bereiche 3a und 3b unterteilt, die unterschiedliche Polymere aufweisen. Somit ist zwischen 3a und 3b eine Diode vorhanden. Diese unterschiedlichen Bereiche 3a und 3b werden hergestellt, indem man zunächst ein bestimmtes Polymer auf die Leiter 1 und 2 aufpolymerisiert, und anschließend nur noch auf einem der Bereiche 3a oder 3b mit einem anderen Monomer – bspw. durch Wechsel des Herstellungsbades für die Polymerisation – weiterpolymerisiert. Der Wechsel zwischen verschiedenen Polymeren läßt sich beliebig oft wiederholen, so daß die gewünschten Eigenschaften der Schicht genau entsprechend den Anforderungen eingestellt werden können. Bei einer weiteren Ausführungsform sind auf den Leitern 1 und 2, die beispielsweise in Form der weiter oben erwähnten Interdigitalelektroden ausgebildet sein können, verschiedene Polymere aufpolymerisiert. Es ist bei dieser Ausführungsform somit eine Messung zwischen den unterschiedlichen Polymeren möglich. Auch hierdurch läßt sich der entsprechende Sensor auf eine bestimmte Empfindlichkeit für ein bestimmtes Gas einstellen.

[0085] Bei den beiden vorgenannten Ausführungsformen können nicht nur die in dieser Anmeldung explizit genannten Polymere verwendet werden, sondern alle bekannten Polymere. Diese speziell abgestimmten Schichten können beispielsweise in den weiter oben erwähnten Lebensmitteldetektoren erfindungsgemäß vorteilhaft eingesetzt werden.

[0086] Fig. 36 zeigt ein weiteres Beispiel. Hier ist ein Transistor erzeugt worden, indem bei 1 und 2 ebenfalls unterschiedliche Metalle verwendet worden sind, während die Bereiche 3a, 3b, und 3c unterschiedlich dotiert worden sind. Dabei sind die Bereiche 3a und 3c p-leitend, während der Bereich 3b n-leitend ist.

[0087] Fig. 32 zeigt einen Schichtaufbau einer organischen Photovoltaizelle (Solarzelle) oder einer organischen Leuchtdiode. Auf einem transparenten Glassubstrat 11 befindet sich ein transparenter elektrisch leitfähiger, organischer Leiter (z. B. PeDOT) 12 oder ein transparenter elektrisch leitfähiger anorganischer Leiter (z. B. ITO). Auf dem organischen Leiter 12 befindet sich das erfindungsgemäße Polymer 13. Auf dem Polymer ist wiederum ein organischer Leiter 14 aufgebracht. Alternativ kann in der Ausführungsform gemäß Fig. 32 zwischen den Schichten 12 und 13 bzw. 13 und 14 die Anordnung weiterer Schichten aus Metall, aus organischen Leitern oder anorganischen Halbleitern vorgesehen sein.

[0088] Fig. 33 zeigt eine weitere bevorzugte Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Bauelementes 30. Bei diesem Bauelement 30 befindet sich auf einem Glassubstrat, welches alternativ auch aus Metall oder Kunststoff gefertigt sein kann, ein elektrischer Leiter 22. Auf dem elektrischen Leiter 22 ist ein anorganischer Halbleiter aufgebracht. Beispielfhaft seien TiO_2 oder SnO_2 genannt. Auf dem anorganischen Halbleiter 23 befindet sich dann das erfindungsgemäße Polymer 24. Fig. 33 ist die Oberfläche des anorganischen Halbleiters 23 rau, so daß die auf dieser unregelmäßigen Schicht aufgetragene Polymerschicht 24 ebenfalls eine unebene Oberfläche 24a aufweist. Auf der Oberfläche 24a befindet sich alternativ eine Flüssigkeit, ein Gasgemisch oder ein Elektrolyt, wobei letzterer flüssig oder fest sein kann. Diese Schicht aus Flüssigkeit, Gasgemisch oder Elektrolyt ist mit dem Bezugszeichen 25 bezeichnet. Diese Schicht 25 wird von einer weiteren Schicht eines elektrischen Leiters 26 begrenzt. Auf dem elektrischen Leiter 26 befindet sich erneut ein Glassubstrat 27, welches alternativ aus Kunststoff ausgebildet sein kann.

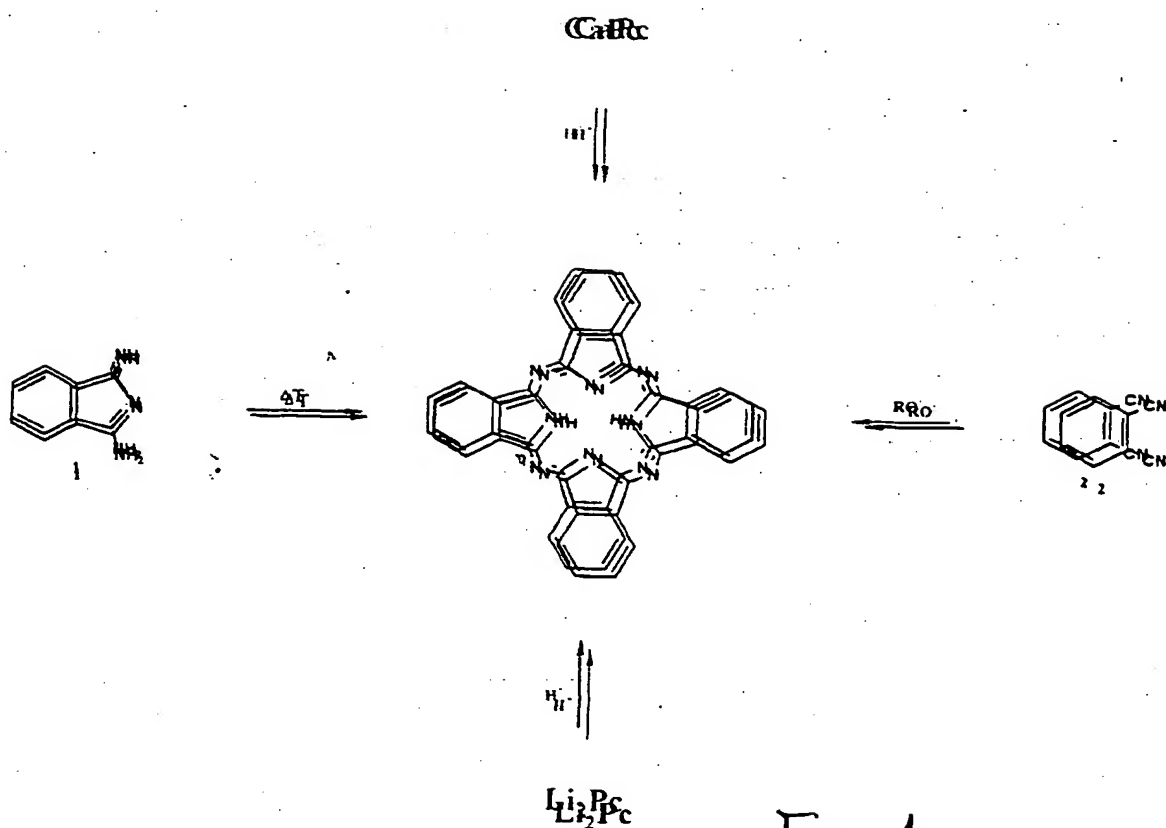
[0089] Handelt es sich bei der Schicht 25 um eine Flüssigkeit oder ein Gasgemisch und wird auf die Schicht 26 verzichtet, so bildet das Bauelement 30 eine Photooxidationszelle. Wird die Schicht 25 als Elektrolyt ausgebildet, so bildet das Bauelement 30 eine photovoltaische Zelle, d. h. eine Solarzelle. Bei dieser Ausführungsform kann das Polymer sowohl an, als auch im anorganischen Halbleiter 23 angeordnet sein.

[0090] Über die bisher erwähnten Ausführungsformen hinaus kann die erfindungsgemäße Polymerschicht auch als semipermeable Membran für sensorische Anwendungen verwendet werden.

[0091] Fig. 34a und 34e zeigen das schematische Gerüst der für die Polymerisation der erfindungsgemäßen Polymerschicht verwendeten Polymere. Aus diesen Monomeren können sowohl reine Polymere als auch Copolymere oder Proppolymere hergestellt werden. Mit dem Bezugszeichen 31 ist die polymerisierbare Gruppe bezeichnet. Mit dem Bezugszeichen 32 ist der Spacer bezeichnet. Mit dem Bezugszeichen 33 ist der organische Halbleiter bezeichnet.

1. Elektrisches Bauelement,
mit einer die elektrischen Eigenschaften des elektrischen Bauelementes beeinflussenden, mindestens ein Polymer
enthaltenden Schicht, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polymer mindestens einen molekularen organischen
Halbleiter enthält, 5
wobei der mindestens eine molekulare organische Halbleiter mindestens eine polymerisierbare Gruppe aufweist,
über welche Gruppe der molekulare organische Halbleiter zu dem Polymer polymerisiert ist.
2. Bauelement nach Anspruch 1,
wobei der mindestens eine molekulare organische Halbleiter einen makrozyklischen Liganden und/oder dessen Me- 10
tallkomplexe enthält, insbesondere substituierte und/oder unsubstituierte Phthalocyanine, substituierte und/oder un-
substituierte Porphyrine, substituierte und/oder unsubstituierte Porphyrazine, substituierte und/oder unsubstituierte
Naphthalocyanine, substituierte und/oder unsubstituierte Biphtalocyanine, substituierte und/oder unsubstituierte Me-
rocyanine und/oder substituierte und/oder unsubstituierte Chlorine enthält,
oder einen kondensierten Aromaten, insbesondere substituierte und/oder unsubstituierte Perylenfarbstoffe und -pig- 15
mente und deren Derivate, substituierte und/oder unsubstituierte Terrylene und deren Derivate, substituierte und/
oder unsubstituierte Quaterylene und deren Derivate, und/oder substituierte und/oder unsubstituierte Coronene und
deren Derivate enthält.
3. Bauelement nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der mindestens eine molekulare organische Halb-
leiter mindestens ein Element aus der Menge aus Phthalocyanin, Hemiporphyrizin, Triazolhemiporphyrizin, Bipht- 20
halocyanin, Naphthalocyanin, Porphyrin, Perylen, Perylendicarbonsäureanhydrid, Perylendicarbonsäureimid, Pe-
rylentetracarbonsäuredianhydrid, Perylentetracarbonsäurediimid, Perylentetracarbonsäuremonoanhydrid-
monoimid, Coronen, Coronendicarbonsäureanhydrid, Coronendicarbonsäureimid, Coronentetracarbonsäuredian-
hydrid, Coronentetracarbonsäurediimid, Coronentetracarbonsäuremonoanhydridmonoimid, Rubicen, Rubicendi-
carbonsäureanhydrid, Rubicendicarbonsäureimid, Rubicentetracarbonsäuredianhydrid, Rubicentetracarbonsäure- 25
diimid, Rubicentetracarbonsäuremonoanhydridmonoimid, Imidazol, Imidazoldicarbonsäureanhydrid, Imidazoldi-
carbonsäureimid, Imidazoltetracarbonsäuredianhydrid, Imidazoltetracarbonsäurediimid, und Imidazoltetracarbon-
säuremonoanhydridmonoimid enthält.
4. Bauelement nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Gruppe durch Elektropolymerisation polymeri-
sierbar ist. 30
5. Bauelement nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Gruppe mindestens ein Element aus der Menge
aus Anilin, Pyrrol, Thiophen, Ethylen, Indol, Paraphenylen, Aminoanthracen, Aminoaphthalin, Aminophenol, Car-
bazol, Benzochinon, Acrylnitril, Pyrrolidone, Phenylendiamin, Tetrathiapentalen, Acrylsäure und/oder Phenol und/
oder deren Derivate und Substituenten enthält.
6. Bauelement nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Gruppe über eine Molekülkette an den moleku- 35
laren organischen Halbleiter gebunden ist.
7. Bauelement nach Anspruch 6, wobei die Molekülkette mindestens ein Element aus der Menge aus $(CH_2)_n$,
 $(CFH)_n$, $(CF_2)_n$, $OCO(CH_2)_n$, $OCO(CF_2)_n$, $OCO(CFH)_n$, $COO(CH_2)_n$, $COO(CF_2)_n$, $COO(CFH)_n$, $NH(CH_2)_n$,
 $NH(CF_2)_n$, und $NH(CFH)_n$ und/oder ein Aryl-Rest enthält, wobei $n = 0$ bis 20 ist.
8. Bauelement nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der molekulare organische Halbleiter mit minde- 40
stens einer weiteren, nicht polymerisierbaren Gruppe modifiziert ist.
9. Bauelement nach Anspruch 8, wobei die weitere Gruppe mindestens ein Element aus der Menge aus F, Cl, Br, I,
CN, OH, SH, CH_3 , $(CH_2)_nCH_3$, Phenyl, Phenoxy, Ethoxy, Methoxy, Propoxy, iso-Propoxy, und tert.-Butyl enthält,
wobei $n = 0$ bis 20 ist.
10. Bauelement nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Polymer elektrisch leitfähig ist. 45
11. Bauelement nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Polymer dotiert ist.
12. Bauelement nach einem der vorstehenden Ansprüche, mit einem Substrat, auf welchem die Schicht angeordnet
ist, wobei das Substrat, bevorzugt in der Form von Interdigitalelektroden, mikrostrukturiert ist.
13. Bauelement nach Anspruch 12, wobei das Substrat elektrisch leitend ist.
14. Bauelement nach einem der Ansprüche 12 bis 13, wobei die Schicht auf das Substrat elektropolymerisiert ist. 50
15. Bauelement nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Bauelement einen Sensor zur Messung min-
destens des Vorhandenseins, bevorzugt der Konzentration, von Gasen und/oder Flüssigkeiten in einem Medium ist,
wobei die Schicht zur Messung des Vorhandenseins, bevorzugt der Konzentration, sensorisch aktiv ist.
16. Bauelement nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Bauelement ein OFET, eine OLED, eine Pho- 55
tovoltische Zelle, eine Schottklyzelle, eine antistatische Folie und/oder eine Batterie ist.
17. Verfahren zur Herstellung eines elektrischen Bauelementes, mit den Schritten:
 - ein elektrischer Leiter wird zur Verfügung gestellt,
 - ein molekularer organischer Halbleiter wird mit polymerisierbaren Gruppen modifiziert,
 - der molekulare organische Halbleiter wird auf den elektrischen Leiter elektropolymerisiert.
18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei nacheinander und/oder gleichzeitig verschiedene polymerisierbare Grup- 60
pen verwendet werden.

Hierzu 27 Seite(n) Zeichnungen



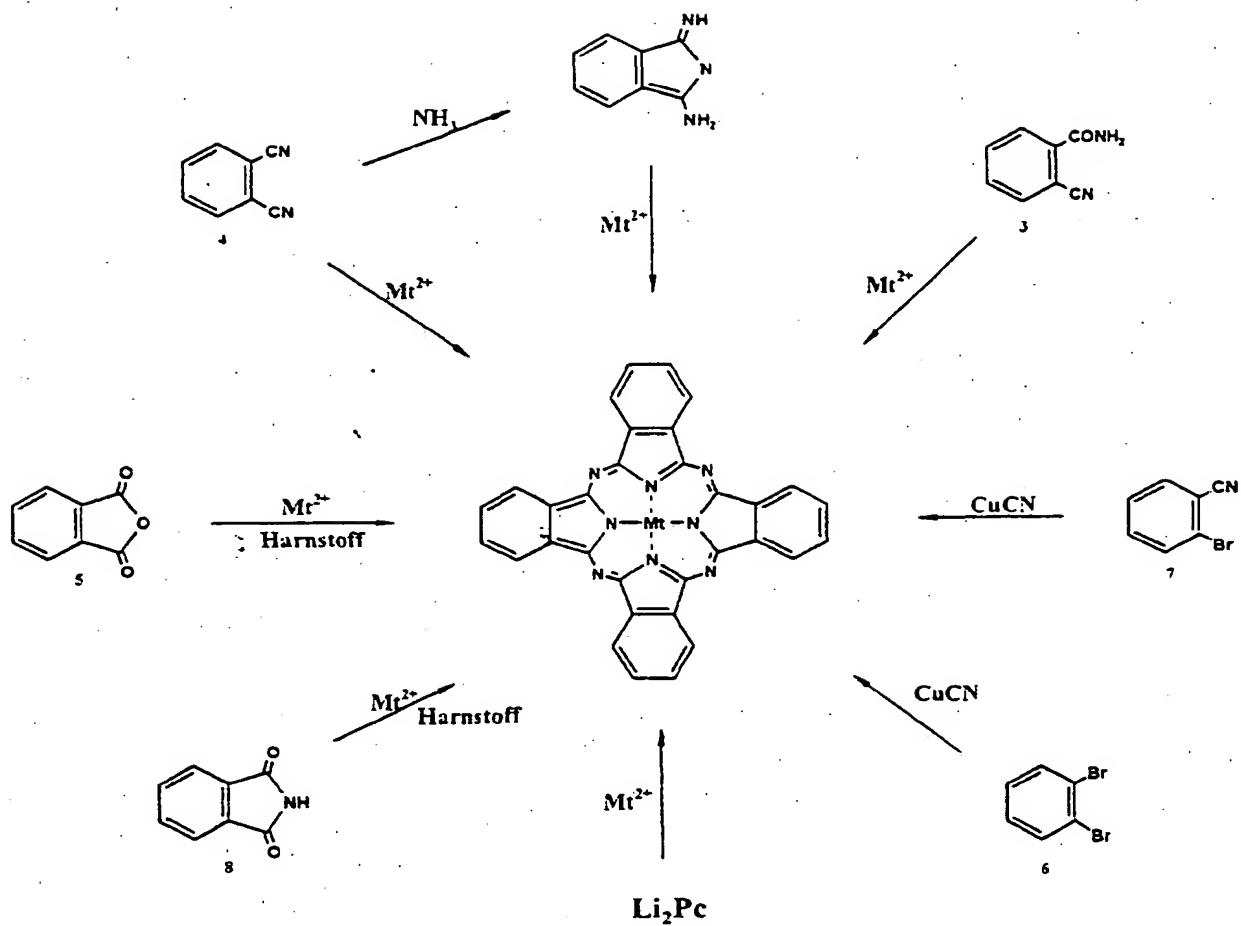


Fig. 2

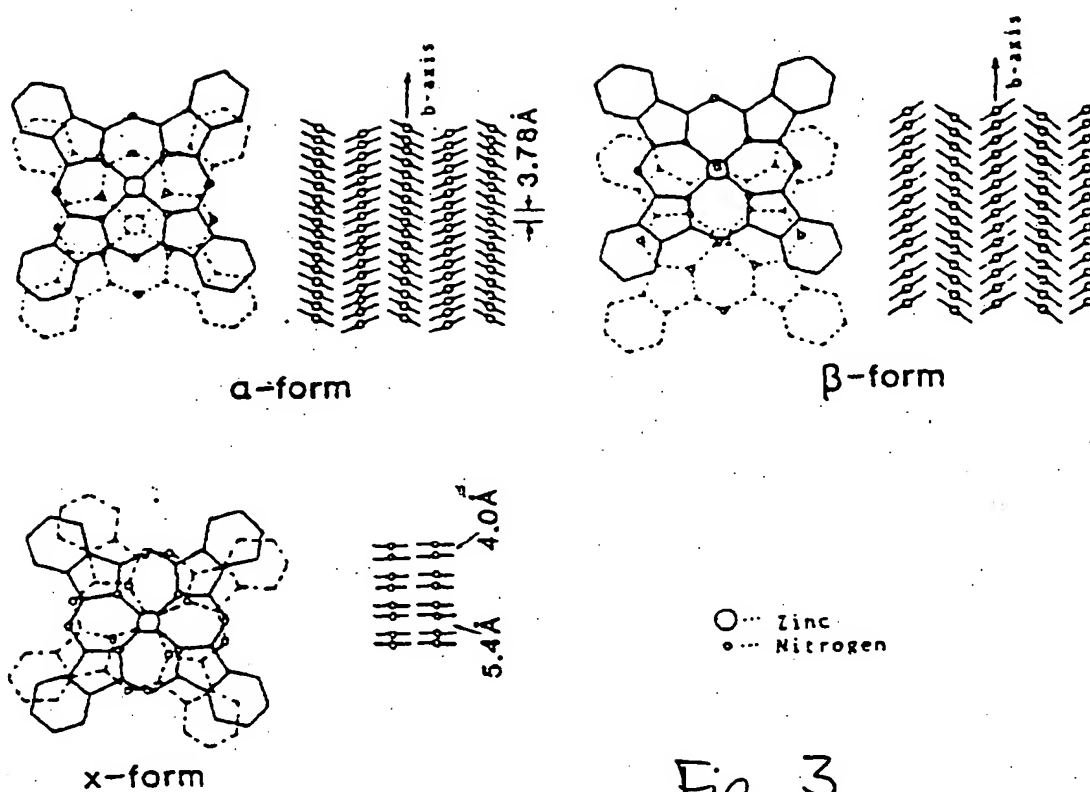


Fig. 3

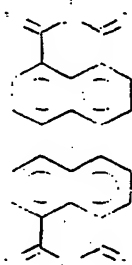
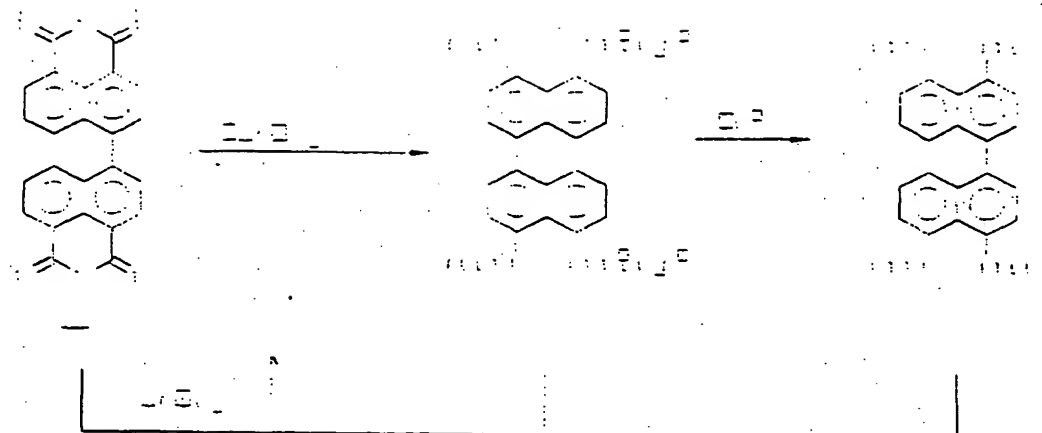


Fig. 4

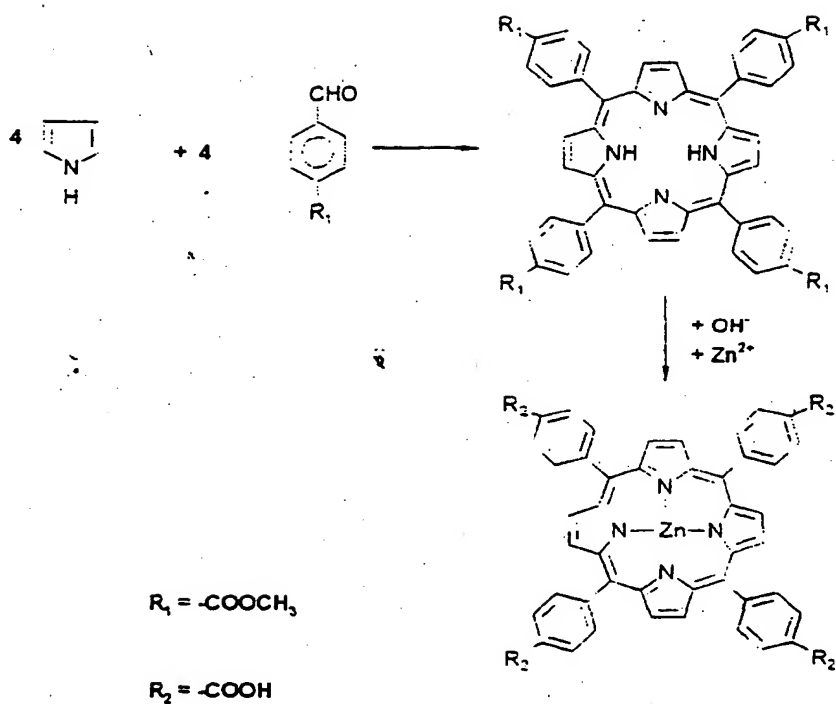


Fig. 5

CCCCCCCC

Fig. 6a



The diagram shows a biphenyl molecule, which consists of two benzene rings connected by a single carbon-carbon bond. The structure is drawn with three rings in a horizontal chain, with the central ring representing the connection point between the two main rings.

Fig. 6b

C1=CC=C(C=C1)-c2cc[nH]2-c3cc[nH]3-c4cc[nH]4-c5cc[nH]5

Fig. 6c

Fig. 6d

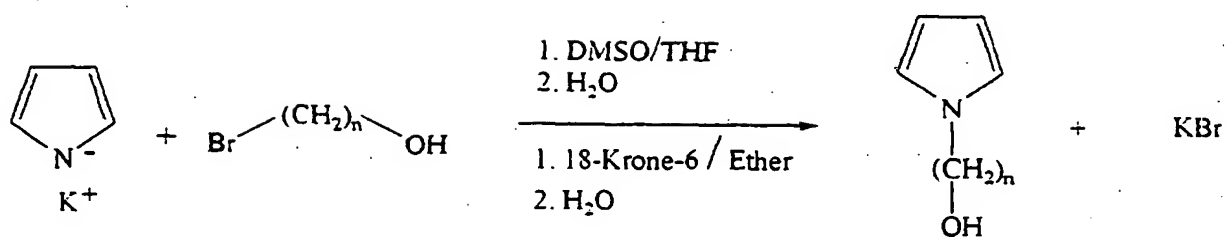


Fig. 7

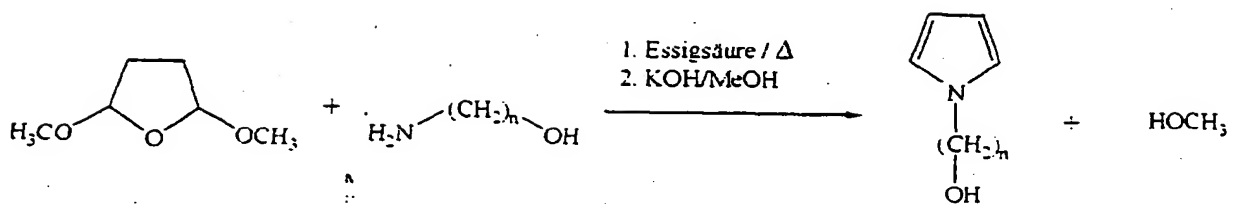


Fig. 8

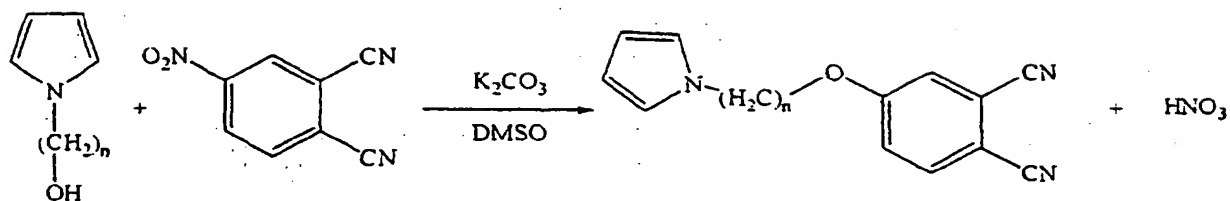
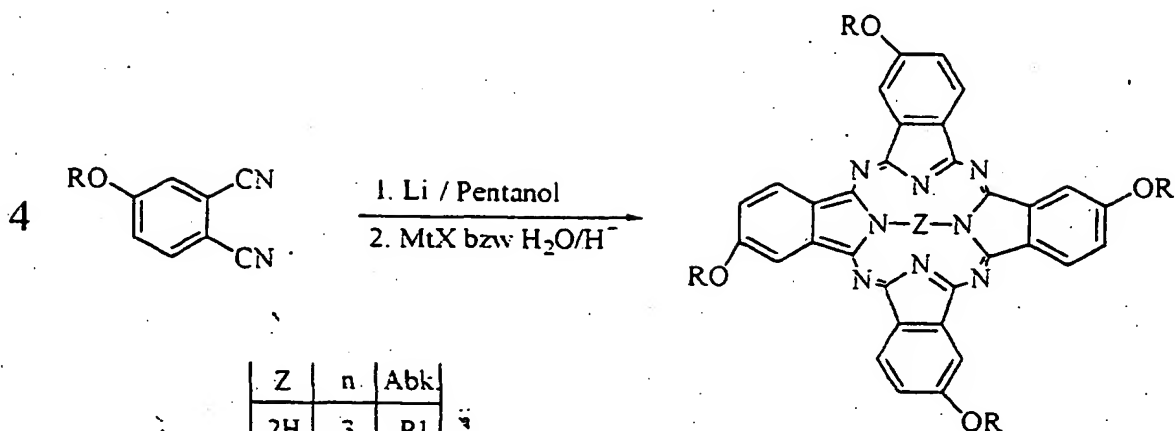


Fig. 9



Z	n	Abk.
2H	3	P1
2H	2	P2
Zn	2	P3
Co	2	P4
Ni	2	P5

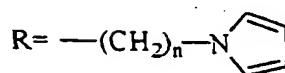


Fig. 10

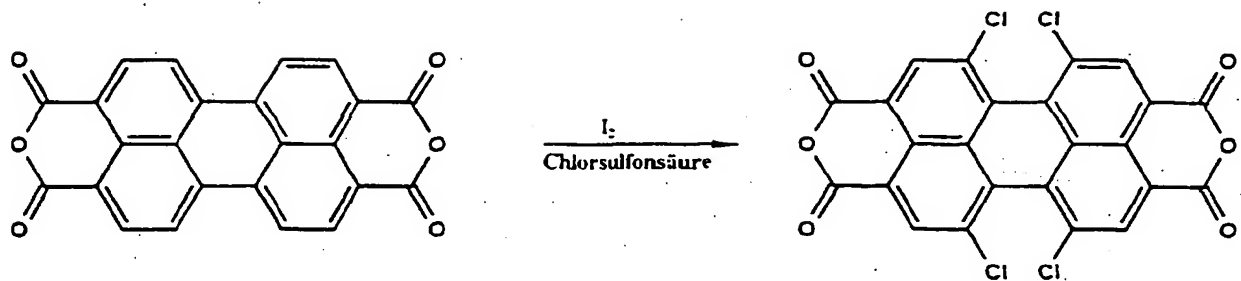
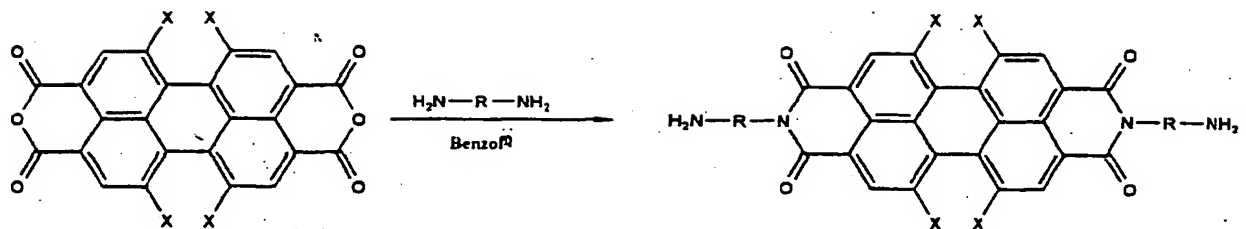
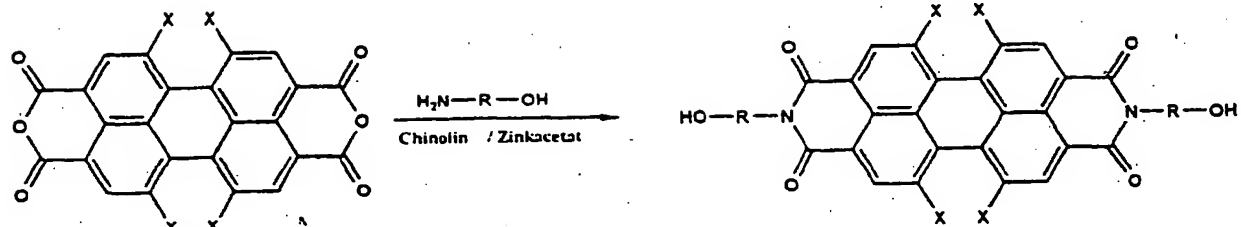


Fig. 11



R	X	Abk.
	H	I1
	Cl	I2
	H	I3
	H	I4
	H	I5

Fig. 12




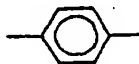
R	X	Abk.
	H	I6
	Cl	I7

Fig. 13

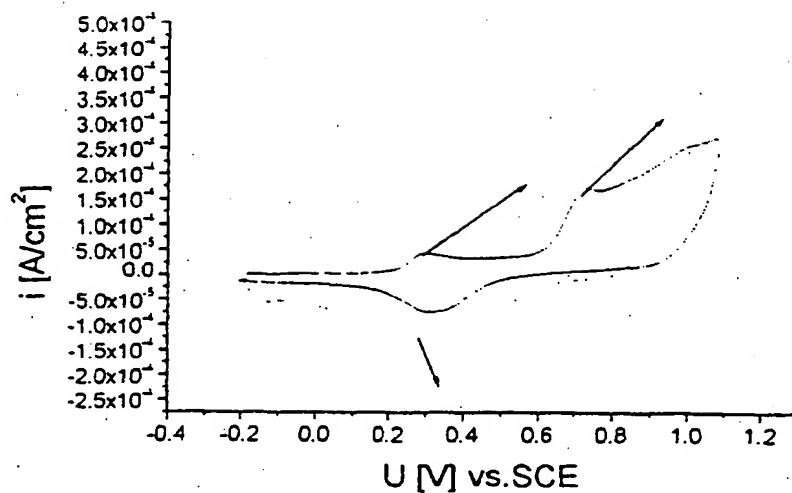


Fig. 14

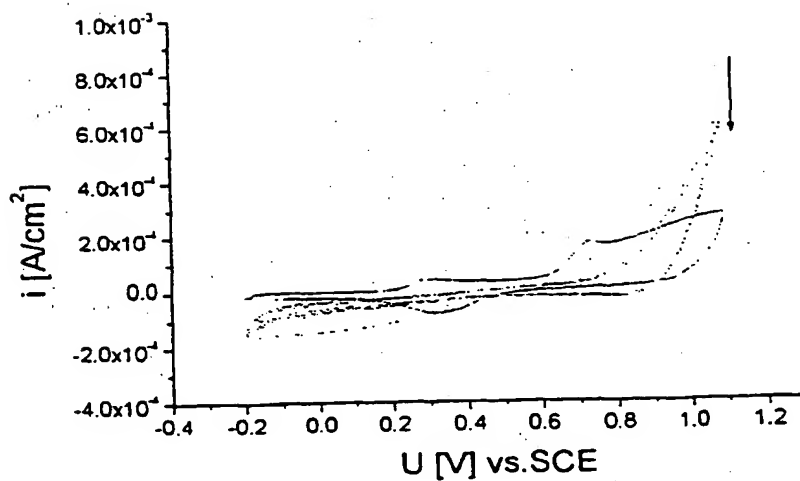


Fig. 15

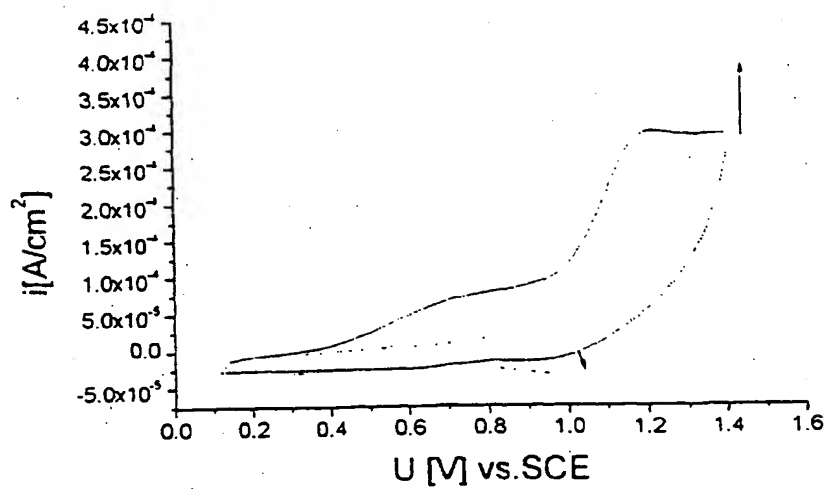


Fig. 16

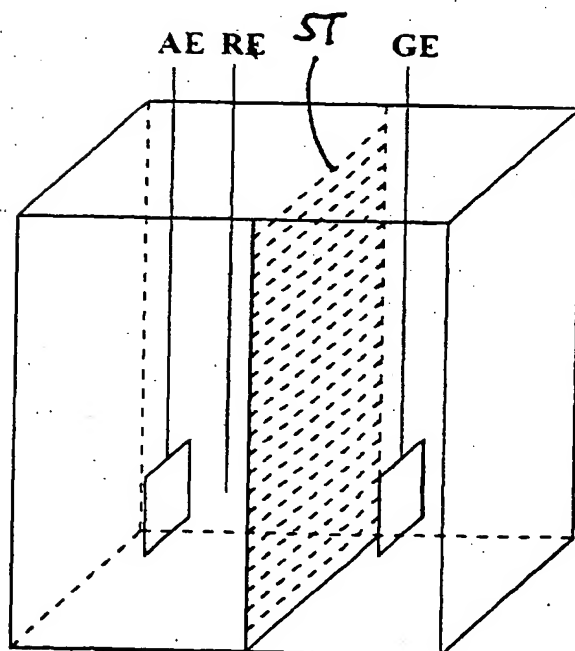


Fig. 17

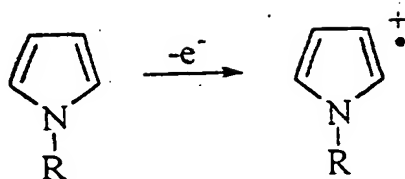


Fig. 18a

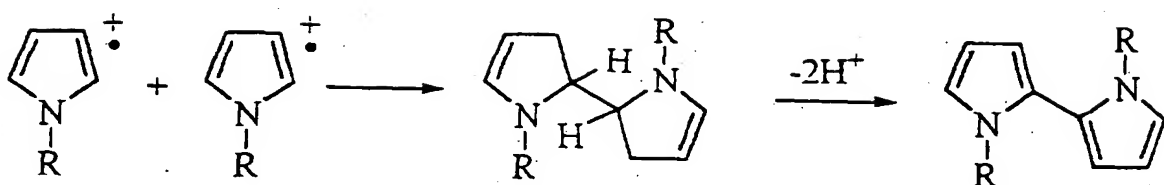


Fig. 18b

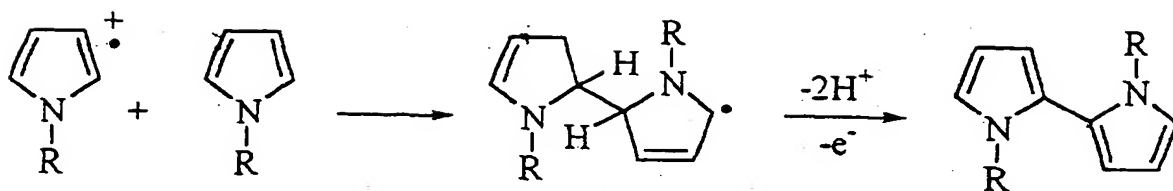


Fig. 18c

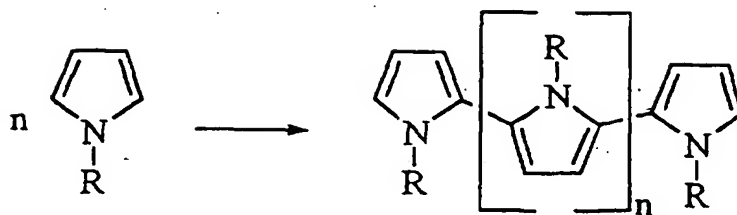


Fig. 18d

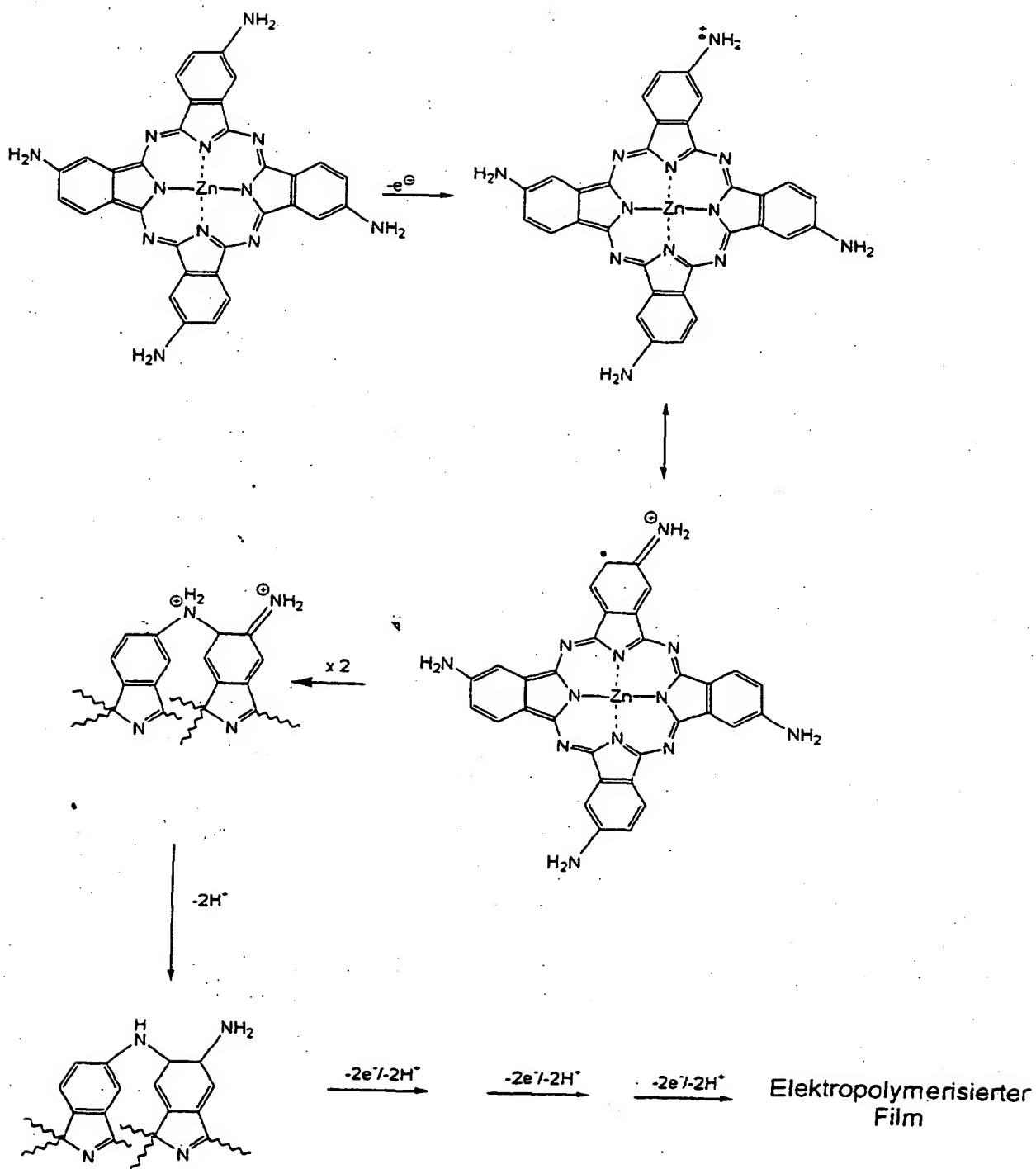


Fig. 19

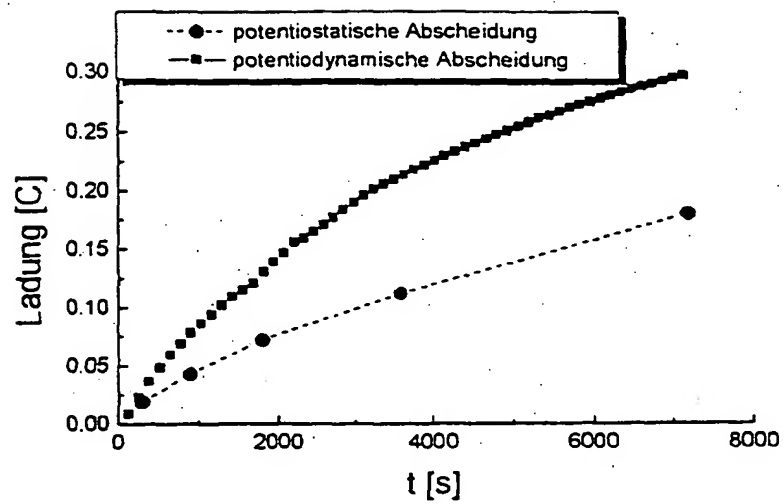


Fig. 20

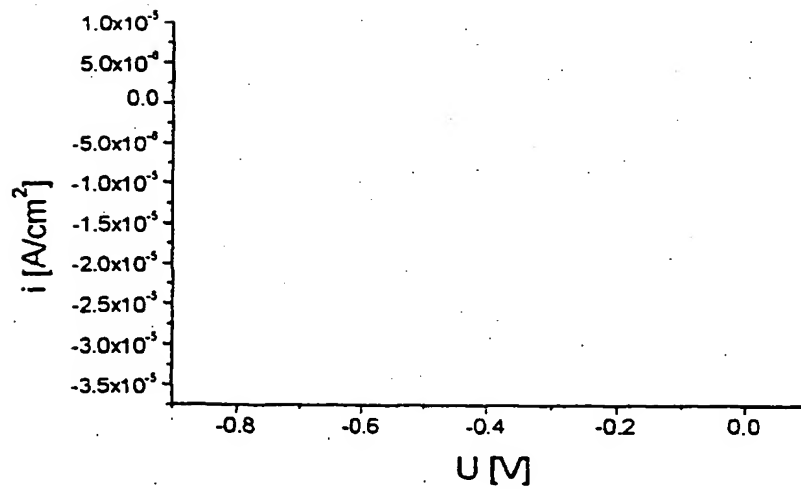


Fig. 21

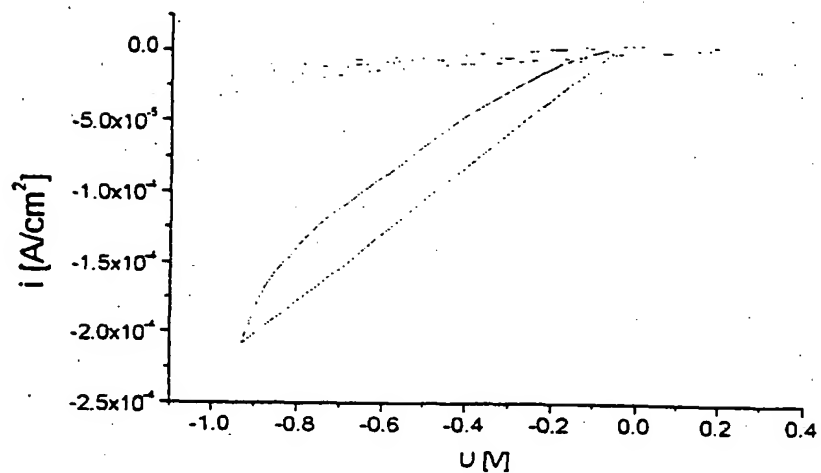


Fig. 22

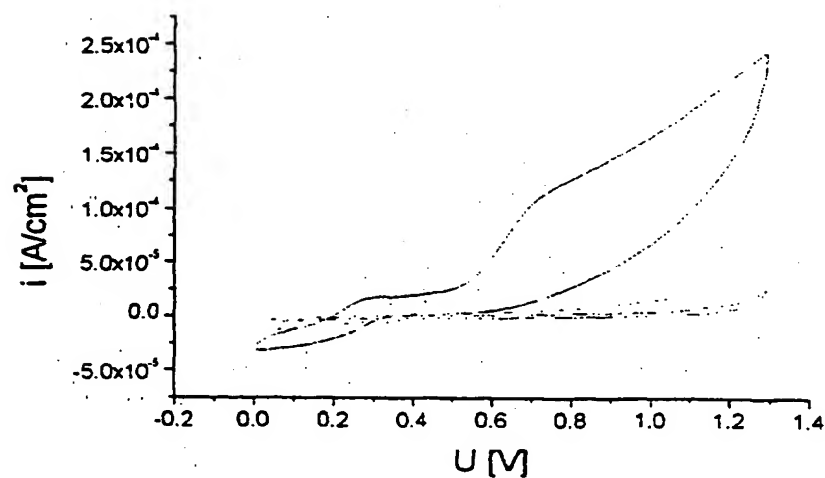


Fig. 23

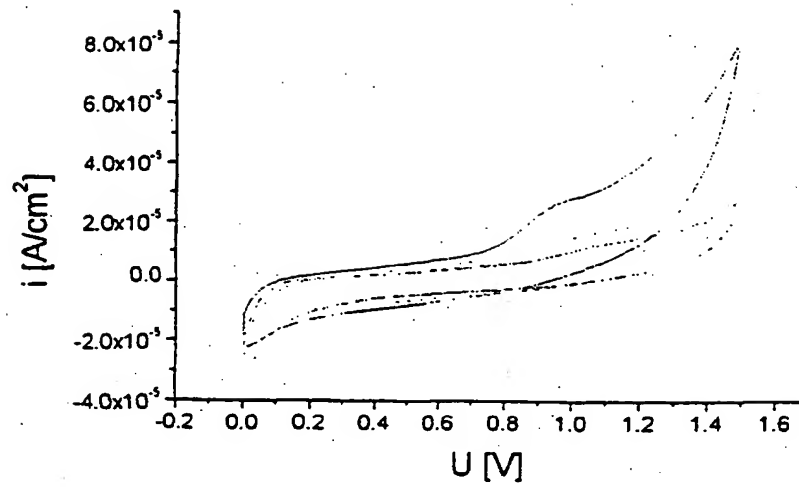


Fig. 24

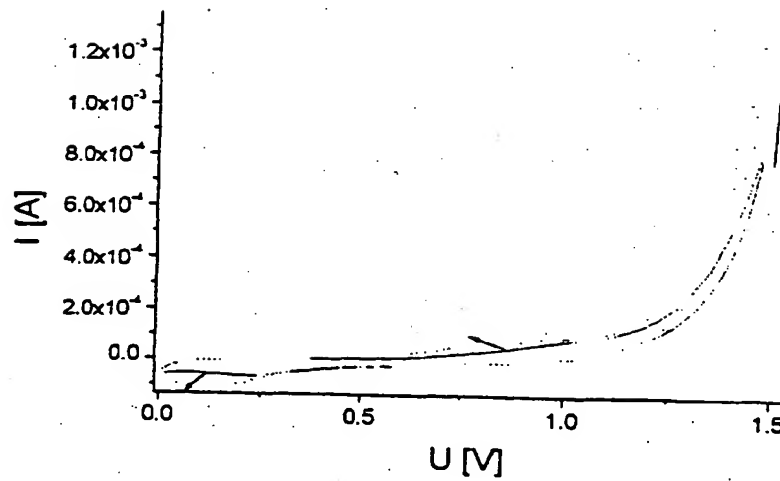


Fig. 25

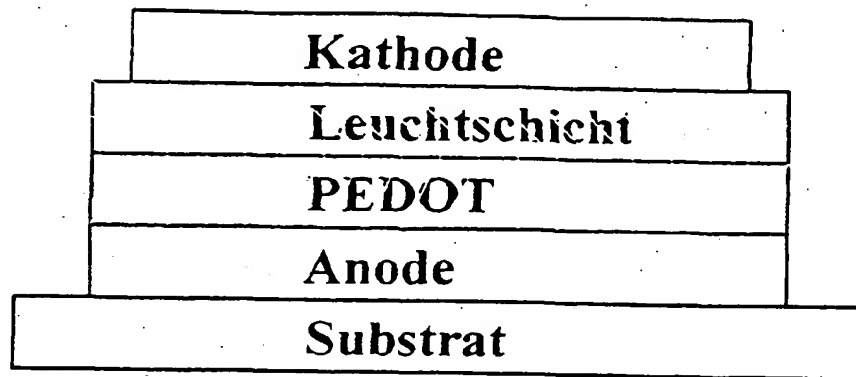


Fig. 26

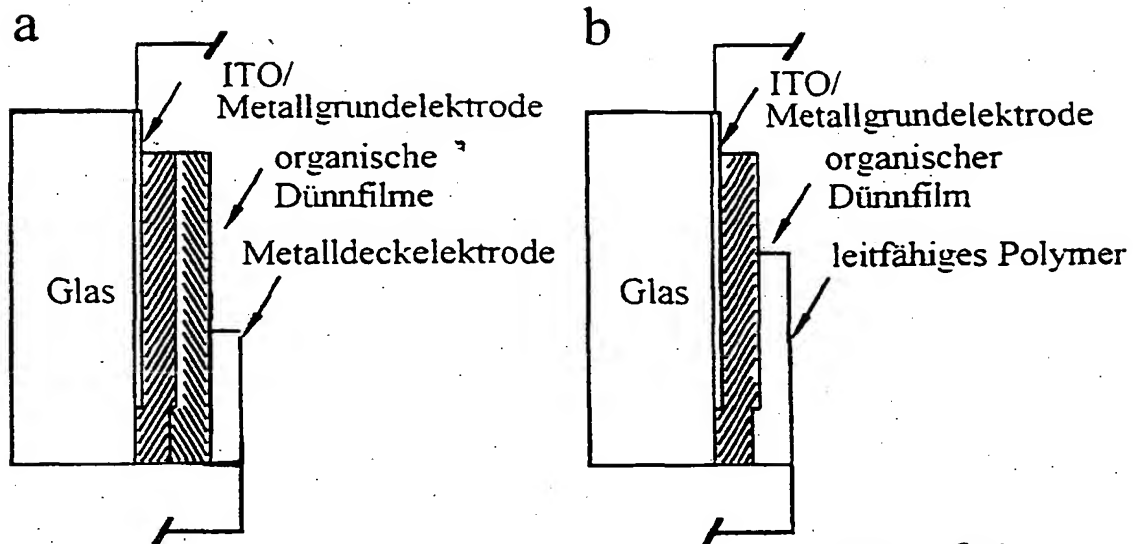


Fig. 27

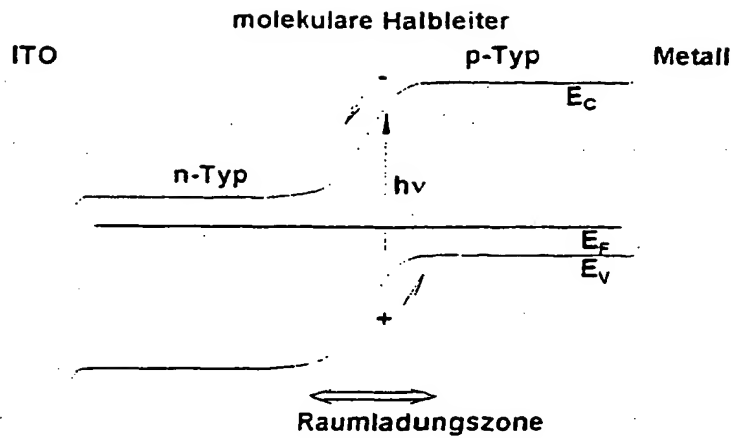


Fig. 28

Pt Emitter	org. Halbleiter	Pt Kollektor
Siliciumdioxid		
Silicium Basis		

Fig. 29

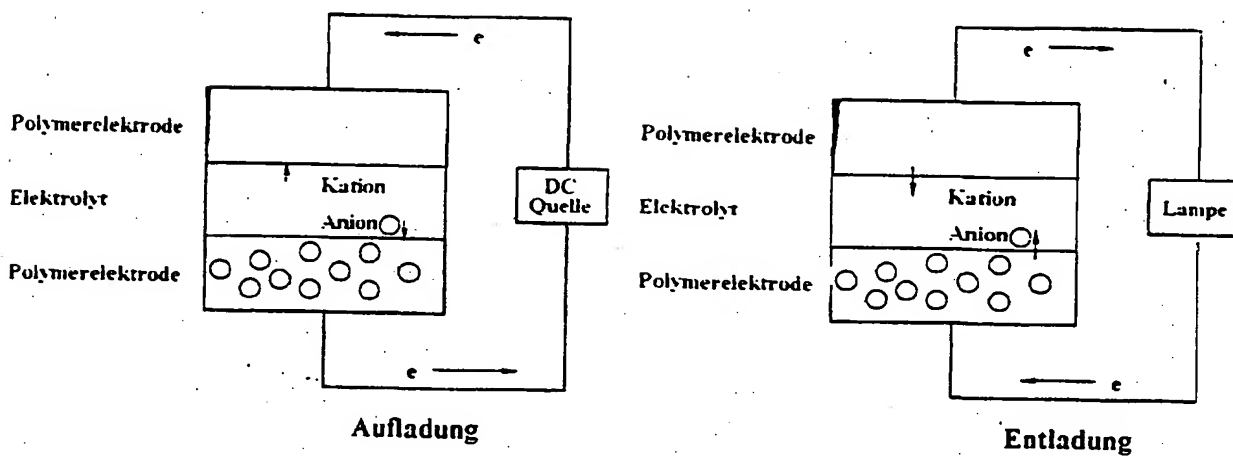


Fig. 30

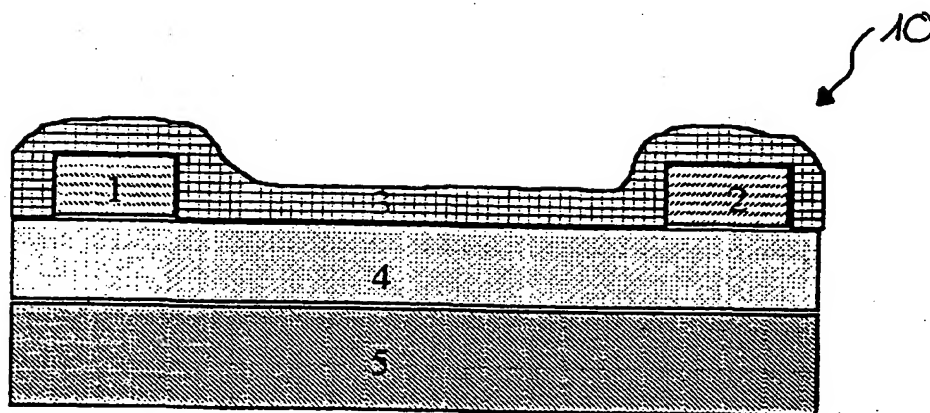


Fig. 31

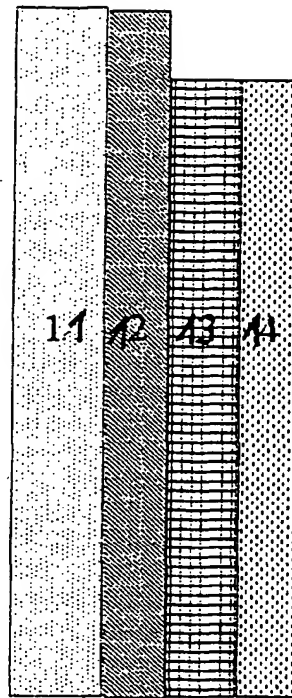


Fig. 32

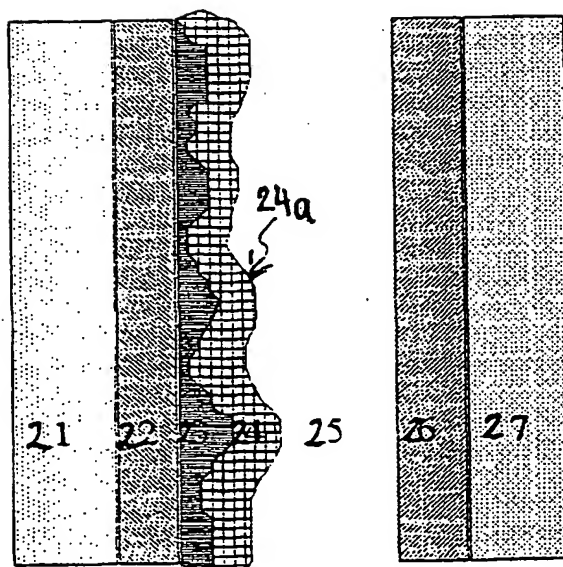


Fig. 33

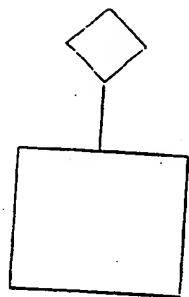


Fig. 34a

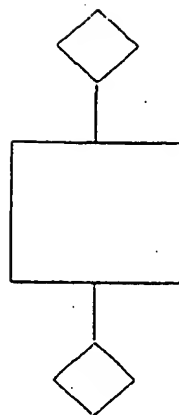


Fig. 34b

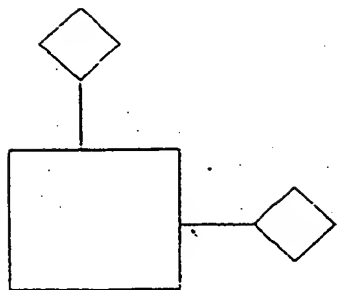


Fig. 34c

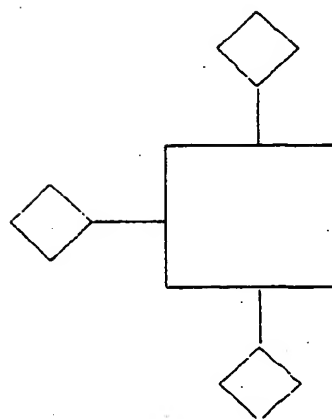


Fig. 34d

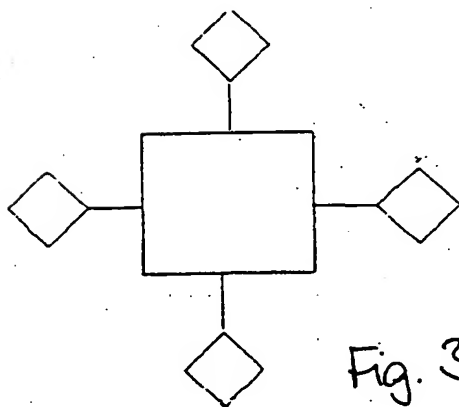
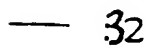


Fig. 34e



31



32



33

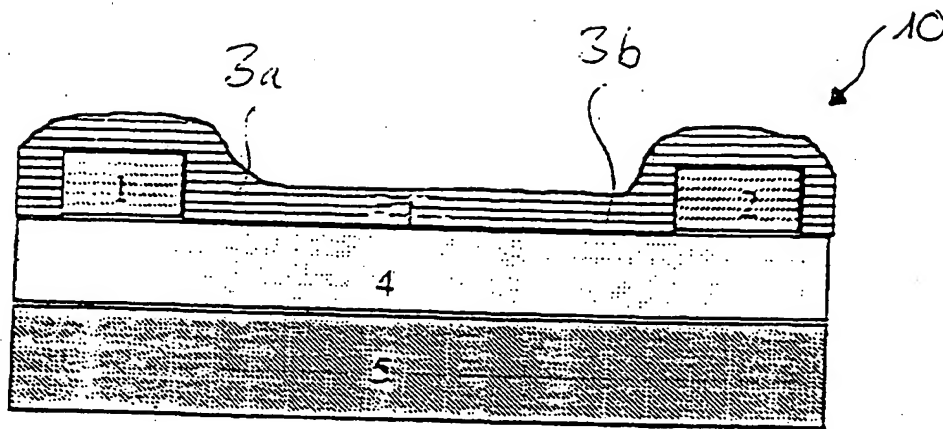


Fig. 35

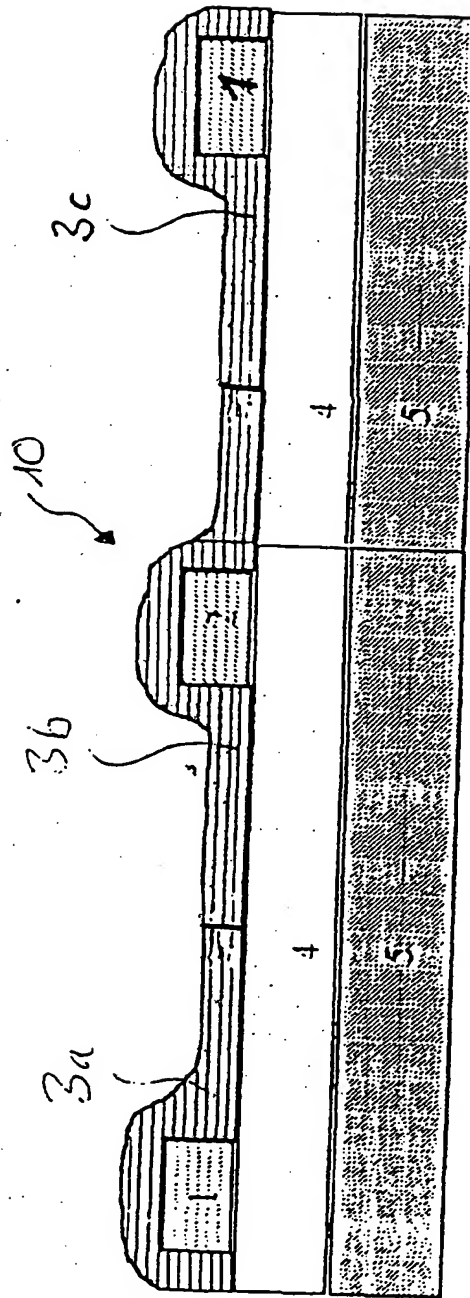


Fig. 36

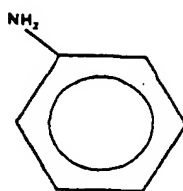


Fig. 37

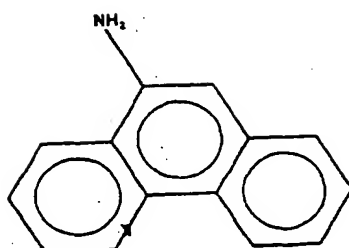


Fig. 38

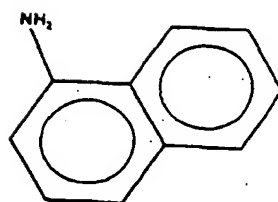


Fig. 39

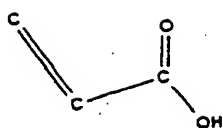


Fig. 40

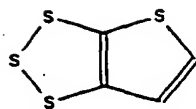


Fig. 41

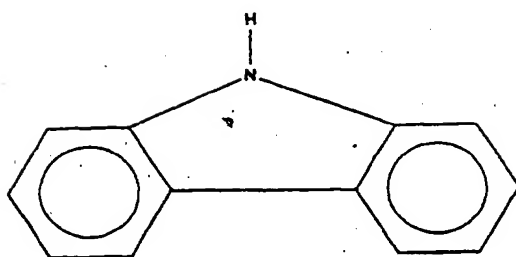


Fig. 42

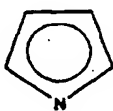


Fig. 43

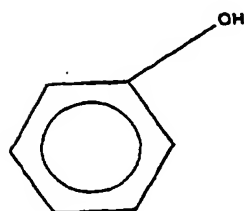


Fig. 44

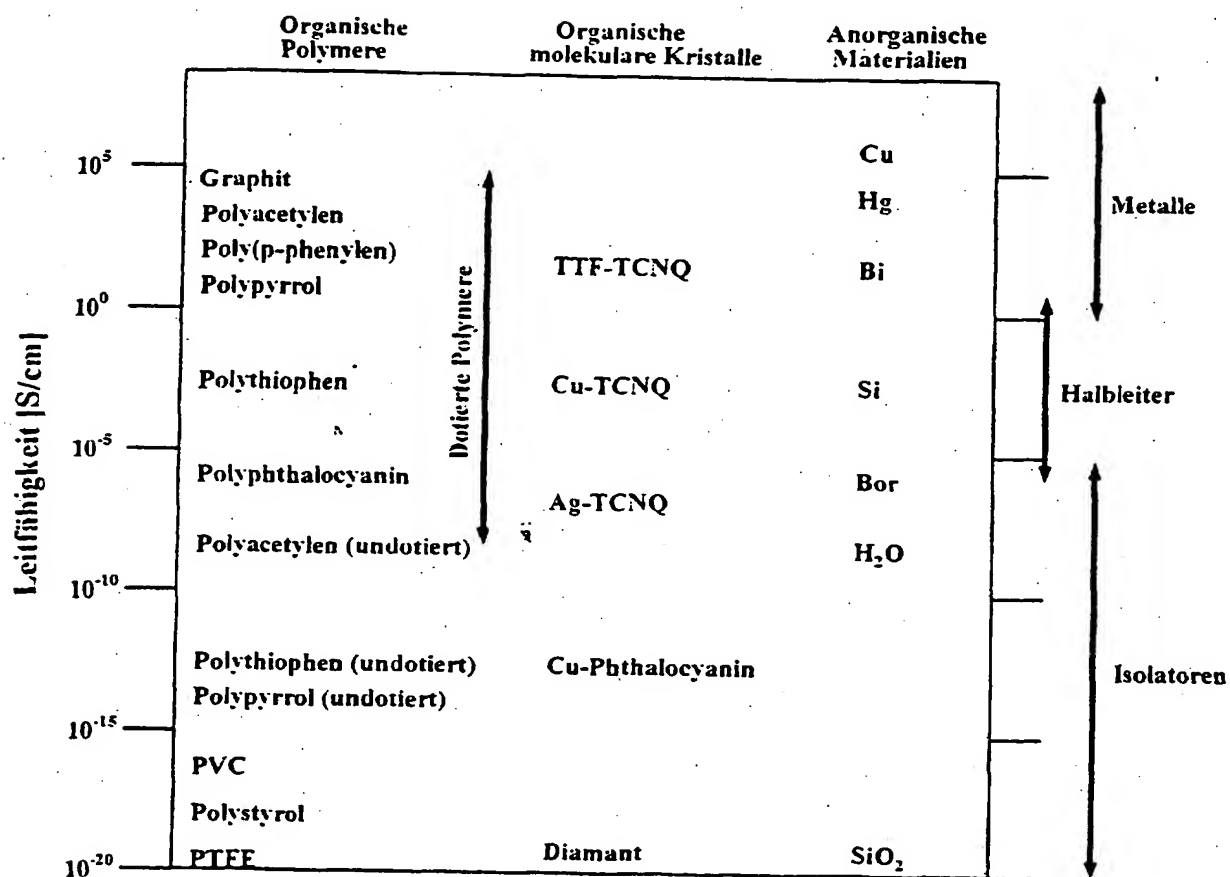


Fig. 45

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.